

Amid- und esterfunktionalisierte Amine sowie deren Verwendung als Ionophore bzw. als Trägermaterialien in der Suzuki-Reaktion

von der der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplom-Chemiker Anja Nicolai
geboren am 27.09.1981 in Karl-Marx-Stadt
eingereicht am 26.11.2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Lang
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange
3. Gutachter: Prof. Dr. Frank Uhlig

Tag der Verteidigung: 20.05.2009

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2009/0113>

Bibliografische Beschreibung und Referat

Nicolai, Anja

Amid- und esterfunktionalisierte Amine sowie deren Verwendung als Ionophore bzw. als Trägermaterialien in der Suzuki-Reaktion

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation 2008, 172 Seiten

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von amid- und esterfunktionalisierten Aminen. Dabei steht vor allem die Verwendung dieser Verbindungsklasse als Ionophore in der chemischen Sensorik im Vordergrund. Durch geeignete Voruntersuchungen, wie die Bestimmung der Lipophilie und UV/Vis-Spektroskopie, war es möglich, eine Selektion der Vielzahl von synthetisierten Ionophoren durchzuführen. Dennoch war es nur durch systematische Untersuchungen erreichbar, die für den Einsatz in der ISE am besten geeigneten Ionophore zu bestimmen. Die Anwendung als Katalysatorträgermoleküle für die Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde nur von den ferrocenfunktionalisierten Molekülen in Betracht gezogen. Diese wurden an Palladiumallylchlorid koordiniert und auf ihr katalytisches Verhalten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Zunahme der funktionellen Endgruppen im Molekül ein negativer dendritischer Effekt auftritt.

Stichworte: ISE, UV/Vis-Spektroskopie, Lipophilie, kupferselektive Ionophore, Suzuki-Miyaura-Reaktion

Zeitraum und Ort der Durchführung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis Mai 2008 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Lang

danke ich für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas, die anregenden Diskussionen und für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Kunst der Weisheit besteht darin,
zu wissen, was man übersehen muss.

William James (1842-1910)
amerikan. Philosoph - Pragmatist

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....9

1.	Einleitung.....	11
1.1.	Ionenselektive Elektroden.....	11
1.2.	Katalyse	12
2.	Kenntnisstand – Ionenselektive Elektroden.....	15
2.1.	Historie	15
2.2.	Theoretische Grundlagen	16
2.2.1.	Bestandteile der Flüssigmembranelektroden	19
2.2.2.	Potentiometrische Messanordnung	20
2.3.	Kupfer – Ionenselektive Elektroden.....	24
2.3.1.	Kupfer – Physiologisches.....	24
2.3.2.	Bekannte Kupferionophore	25
2.3.3.	Synthese der kommerziellen Kupferionophore.....	29
3.	Kenntnisstand – Katalyse.....	31
3.1.	Grundlagen	31
3.2.	Suzuki-Miyaura-Reaktion	33
3.3.	Katalytisch aktive Dendrimere mit peripheren Palladium-Einheiten	34
4.	Theoretischer Teil – Ionenselektive Elektroden	37
4.1.	Synthese.....	37
4.1.1.	Ionophore basierend auf Amid-Bausteinen (3 – 17)	37
4.1.2.	Ionophore basierend auf Ester-Bausteinen (21 – 47)	41
4.2.	Charakterisierung	44
4.3.	Lipophilie	49
4.4.	UV/Vis-Spektroskopie.....	53
4.5.	ISE – Untersuchungen	60
4.5.1.	Ionophore mit Ethylendiamin als zentralen Baustein.....	61
4.5.2.	Ionophore mit 2-Diethylaminoethylamin als zentralen Baustein.....	64

4.5.3.	Ionophore mit 4-(2-Aminoethyl)morpholin als zentralen Baustein	65
4.5.4.	Ionophore mit Bis-(2-aminoethyl)amin als zentralen Baustein	69
4.5.5.	Ionophore mit 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan als zentralen Baustein	71
4.5.6.	Ionophore mit 2-(2-Butoxyethoxy)ethenamin als zentralen Baustein	72
4.5.7.	pH-Wert Abhängigkeit	75
4.5.8.	Zusammenfassung	77
5.	Theoretischer Teil – Katalyse	82
5.1.	Synthese	82
5.1.1.	Synthese der Diphenylphosphinoferrocen-funktionalisierten Amidoamine (52 – 60)	82
5.1.2.	Synthese der Selenophosphane (61 – 65)	86
5.1.3.	Komplexierung des Allyl-Palladium-Bausteins (67 – 71)	88
5.2.	Charakterisierung	90
5.3.	Katalyse – Suzuki-Miyaura-Reaktion	95
6.	Experimenteller Teil	98
6.1.	Arbeitstechniken und verwendete Geräte	98
6.1.1.	Arbeitstechniken	98
6.1.2.	Lösungsmittel	98
6.1.3.	Filtration	98
6.1.4.	Kugelrohrdestillation	98
6.1.5.	IR-Spektren	99
6.1.6.	NMR-Spektren	99
6.1.7.	Massenspektrometrie	99
6.1.8.	UV/Vis-Spektren	99
6.1.9.	Potentiometrische Messungen	100
6.1.10.	Herstellung der PVC-Flüssigmembranen	100
6.1.11.	Kalibrierung	100
6.1.12.	Selektivitätskoeffizienten	101
6.1.13.	pH-Wert-Messungen	101
6.2.	Ausgangsverbindungen	101
6.3.	Synthesvorschriften – Ionophore basierend auf Amid-Bausteinen (3 – 17)	102

6.4.	Synthesevorschriften – Ionophore basierend auf Ester-Bausteinen	
	(21 – 47)	107
6.5.	Synthesevorschriften – Diphenylphosphinoferrocen-funktionalisierte	
	Amidoamine (52 – 60)	118
6.6.	Synthesevorschriften – Selenophosphane (61 – 65).....	122
6.7.	Synthesevorschriften – Komplexierung des Allyl-Palladium-Bausteins	
	(67 – 71)	124
6.8.	Katalytische Messungen – Suzuki-Miyaura-Reaktion.....	128
6.9.	Potentiometrischen Messungen – Messdaten	129
6.9.1.	Kalibrierung – Ionophore mit Ethylendiamin als zentralen Baustein	129
6.9.2.	Kalibrierung – Ionophore mit 2-Diethylaminoethylamin als zentralen Baustein	132
6.9.3.	Kalibrierung – Ionophore mit 4-(2-Aminoethyl)morpholin als zentralen Baustein	133
6.9.4.	Kalibrierung – Ionophore mit Bis-(2-aminoethyl)amin als zentralen Baustein	136
6.9.5.	Kalibrierung – Ionophore mit 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan als zentralen Baustein	140
6.9.6.	Kalibrierung – Ionophore mit 2-(2-Butoxyethoxy)ethenamin als zentralen Baustein	142
6.9.7.	Messdaten der Selektivitätskoeffizienten	145
6.9.8.	Messdaten der pH-Wert-Messungen	149
7.	Zusammenfassung	151
8.	Literaturverzeichnis	157
	Lebenslauf.....	163
	Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen	164
	Anhang	165

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
All	Allyl, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
BA	Benzylacetat, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, Fluka Nr. 43957
ber.	berechnet
BOS	Bis(2-ethylhexyl)sebacat, $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$, Fluka Nr. 84818
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
DBP	Dibutylphthalat, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, Fluka Nr. 80100
DDP	Didecylphthalat, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$; Fluka Nr. 36933
DIDA	Diisodecyladipat, $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$, Fluka Nr. 36841
DME	Dimethylether, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
DOP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, Fluka Nr. 80030
EMK	Elektromotorische Kraft
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
FIM	Methode der konstanten Störionenaktivität (fixed interference method)
gef.	gefunden
Hdpf	1-Carbonsäure-1'-(diphenylphosphino)ferrocen, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PFe}$
Hex	Hexyl, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
ISE	Ionenselektive Elektrode
KTpCIPB	Kaliumtetrakis(4-chlorophenylborat), $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BCl}_4$, Fluka Nr. 60591
Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
MeOH	Methanol, CH_3OH
morph	Morpholin, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{NH}$
MSM	Methode der gemischten Lösungen (mixed solution method)
NaTFPB	Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenylborat, $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_6\text{Na}$, Fluka Nr. 72017
NaTPB	Natriumtetraphenylborat, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BNa}$, Fluka Nr. 72018
NPOE	<i>o</i> -Nitrophenyloctylether, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, Fluka Nr. 73732
PVC	Polyvinylchlorid, $(-\text{CH}_2\text{CHCl}-)_n$ ($M > 50000$); Fluka Nr. 81392
s	Steigung der Elektrodenfunktion
SSM	Methode der getrennten Lösungen (separate solution method)
Tab.	Tabelle

THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
TOF	Umsatzfrequenz (turnover frequency); [mol Produkt / (mol Katalysator·h)]
TON	Umsatzzahl (turnover number); [mol Produkt / mol Katalysator]
<i>NMR</i>	<i>Kernresonanzspektroskopie</i>
δ	chemische Verschiebung; [ppm]
bs	breites Singulett
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
d	Dublett
gs-HMQC	gradient selected hetero multiple quantum correlation
ⁿ J _{XY}	skalare Kopplungskonstante über n Bindungen zwischen den Kernen X und Y; [Hz]
m	Multiplett
ppm	parts per million
pt	Pseudotriplett
s	Singulett
<i>IR</i>	<i>Infrarotspektroskopie</i>
ν	Valenzschwingung; [cm ⁻¹]
m	mittlere Intensität (engl. medium)
s	starke Intensität (engl. strong)
vs	sehr starke Intensität (engl. very strong)
w	schwache Intensität (engl. weak)
<i>ESI-TOF-MS</i>	<i>Electrospray-Ionisation-Time-of-Flight Mass Spectrometry</i>
M ⁺	Molpeak
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
rel.	relativ
<i>UV/Vis</i>	<i>UV/Vis-Spektroskopie</i>
ε	Extinktionskoeffizient; [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Ionenselektive Elektroden

Die rasante Entwicklung der Umweltanalytik und medizinischen Diagnostik setzt neue Maßstäbe auf dem Gebiet der chemischen Analytik. Neben einer starken Weiterentwicklung der apparativen Analytik, wie z. B. der Chromatographie, der Spektroskopie oder einer Kombination aus beiden Methoden, sind bevorzugt Analysemethoden gefragt, die ortsunabhängig einsetzbar und preisgünstig sind. Des Weiteren sollen sie eine hohe Analysefrequenz erlauben und nur geringe Probenmengen erfordern.¹ Die Erfüllung dieser und weiterer Anforderungen, wie Robustheit, Langlebigkeit und Zuverlässigkeit bei der Erfassung von chemischen Verbindungen oder Ionen, stellt die Hauptaufgabe der chemischen Sensorik dar. Dazu ist auch die stetige Weiterentwicklung Ionenselektiver Elektroden (ISE) zu zählen, die der potentiometrischen Erfassung der Aktivität eines bestimmten Ions in einer Lösung. Der wichtigste Bestandteil dieser Elektroden ist die PVC-Membran, sie ist zusammen mit den anderen wichtigen Komponenten in **Abb. 1** einmal aufgezeigt.

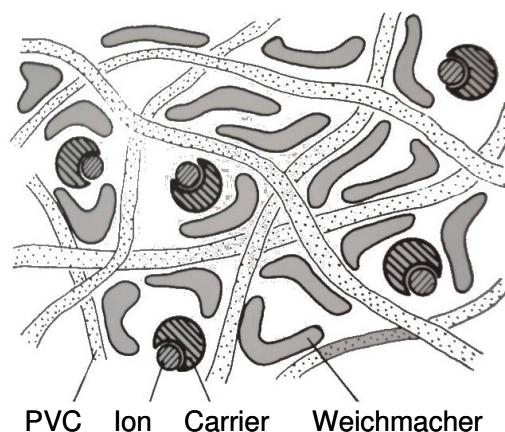


Abb. 1: Aufbau einer PVC-Membranelektrode.²

Die Elektrodenmembranen basieren auf Ionophoren, die für die Erfassung von Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetall-Ionen gut untersucht sind.³ Elektrisch neutrale, lipophile Verbindungen, die in der Lage sind, reversibel Komplexe zu bilden, werden als Ionophore bezeichnet. Diese neutralen Carrier haben die Eigenschaft, Ionen aus wässrigen Systemen zu binden und durch die hydrophobe Membran zu transportieren, so dass ein messbarer Ladungstransport entsteht.

Es ist bekannt, dass Schwefel- und Stickstoffatome gute Donoren für Übergangsmetall-Kationen sind. Im Rahmen dieser Arbeit steht besonders die Entwicklung von kupferselektiven Ionophoren im Zentrum des Interesses, da es von diesen bis jetzt nur eine überschaubare Anzahl gibt. Seit mehr als 30 Jahren gibt es eine kommerziell erhältliche Festkörperelektrode Orion 94-29, die auf einer $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Membran beruht, für die Bestimmung der Kupfer-Konzentration in Gewässern.⁴ Minimale Verunreinigungen in den zu untersuchenden Proben führen sofort eine Änderung des potentiometrischen Verhaltens herbei. Deshalb wird derzeit an Ionophoren geforscht, die selektiv Kupfer-Ionen aus wässrigen Systemen komplexieren. In den letzten Jahren sind zwei Ionophore auf den Markt gekommen, die ein sehr gutes potentiometrisches Verhalten in Bezug auf die Selektivität von Kupfer aufweisen.^{5,6} Der Nachteil besteht im verhältnismäßig hohen Syntheseaufwand, der eine routinemäßige Anwendung aus Kostengründen ausschließt.

In der vorliegenden Arbeit soll die Entwicklung von Ionophoren aufgezeigt werden, die sehr zuverlässig funktionieren und später routinemäßig in der Wasseranalytik eingesetzt werden können. Es ist dabei zu beachten, dass die Ionophore genügend Donoratome, wie z. B. Stickstoffatome, besitzen, um eine Koordination mit den Kupfer-Ionen eingehen zu können. Durch Variation von verschiedenen Parametern, wie die Zusammensetzung der Membran oder die Konzentration der Konditionierungslösung, soll das beste Ionophor herausgearbeitet werden. Dieses muss dabei den geforderten Nernstanstieg von 29.6 mV/Dekade und ein gutes Selektivitätsverhalten aufweisen. Eine ausreichend hohe Lipophilie ist ebenfalls von Bedeutung, um ein Auswaschen aus der Membran zu verhindern und damit eine lange Lebensdauer der Ionenselektiven Elektrode zu gewährleisten. Da solche kupferselektiven Systeme bereits kommerziell erhältlich sind, ist es Ziel dieser Arbeit, möglichst kurze und quantitative Synthesewege zu finden, um preisgünstige Moleküle zu erhalten, die routinemäßig in der Wasseranalytik, wie z. B. in der Bestimmung von der Kupferkonzentration in Schwimmbädern, Einsatz finden können.

1.2. Katalyse

Metall katalysierte Reaktionen sind aus der heutigen Chemie nicht mehr wegzudenken.⁷ Auf Grund der abnehmenden Rohstoffressourcen und der wachsenden Weltbevölkerung tritt sie aus ökonomischer und ökologischer Sicht immer mehr in den Vordergrund. Heute

entscheidet oft die Verfügbarkeit eines geeigneten Katalysatorsystems über die erfolgreiche Realisierung eines gewünschten Produktes. Katalysatoren beschleunigen oder ermöglichen chemische Reaktionen. Sie bilden mit dem Edukt Zwischenstufen, die zum Produkt weiter reagieren, wobei am Ende der Katalysator wieder freigesetzt wird. Die Aktivierungsenergie wird dabei herabgesetzt, so dass die Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen oder in kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt werden können. Bei der Katalyse unterscheidet man zwischen der homogenen⁸ und der heterogenen⁹ Katalyse.

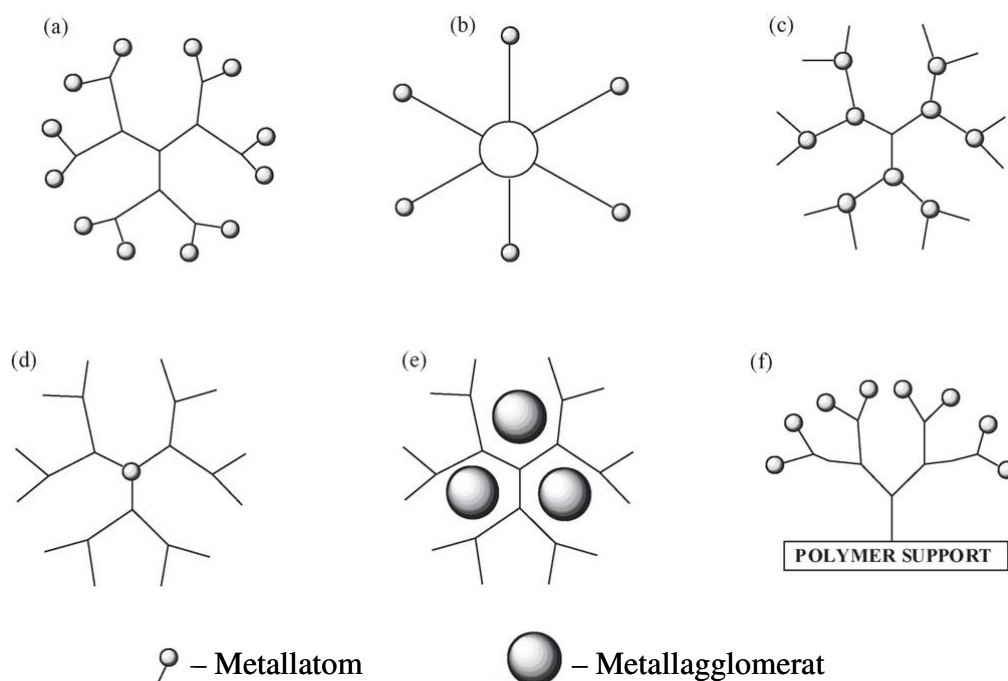


Abb. 2: Verschiedene Metallo-Dendrimmerstrukturen mit katalytisch aktiven Zentren.¹⁰

Es gibt eine große Anzahl von Metallo-Dendrimern mit katalytisch aktiven Zentren, in **Abb. 2** sind die bekanntesten einmal abgebildet. Dendritische Moleküle mit peripheren, katalytisch aktiven metallorganischen Fragmenten sind von besonderem Interesse in der Katalyse (**Abb. 2a, b, f**). Diese Moleküle erlauben es, die Lücke zwischen homogener und heterogener Katalyse zu schließen. Im Vergleich zu den Metallo-Polymeren liegt in den dendritischen Molekülen eine wohldefinierte Spezies vor, in der die Anzahl der katalytisch aktiven Endgruppen einheitlich ist. In diesem Zusammenhang seien stellvertretend die Arbeiten von van Koten¹¹, Reetz¹², Jacobson¹³, van Leeuwen/van der Made¹⁴ und Seyferth¹⁵ genannt. Diese Moleküle zeigen in Abhängigkeit von der Anzahl der katalytischen Zentren kumulative Effekte. Das heißt der Umsatz ist abhängig von der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren im Molekül. Diese Beobachtung wurde erstmals 1994 von der Arbeitsgruppe um van

Koten beschrieben.¹⁶ Das wachsende Interesse an diesem Forschungsgebiet wird durch die große Anzahl an Übersichtsartikeln in den letzten drei Jahren deutlich.¹⁷

Den Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stellen Amine dar, die mit monodentaten Ferrocenylphosphanen funktionalisiert sind, welche Palladium-Komplexfragmente tragen. Es soll die katalytische Aktivität bei der Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen unter Ausnutzung der Suzuki-Miyaura-Reaktion im Blickpunkt stehen, da sie sich aufgrund der milden Synthesebedingungen als zentrale templatbildende Reaktion in der organischen Synthese etabliert hat.¹⁸ Des Weiteren soll der Einfluss der Anzahl der funktionellen Endgruppen auf die katalytische Aktivität untersucht und ein Trend aufgezeigt werden.

2. Kenntnisstand – Ionenselektive Elektroden

2.1. Historie

Am Anfang des 20. Jahrhunderts begann die Entwicklung der Potentiometrie mit Ionenselektiven Elektroden (ISE) durch die Erschaffung der Hydronium-Ionen-sensitiven Glasmembran-Elektrode (pH-Elektrode).¹⁹ Durch Änderung der Glaszusammensetzung wurden später Membranen erhalten, die die selektive Erfassung weiterer Kationen ermöglichten.²⁰ Darauf folgten Elektroden mit homogenen²¹ und heterogenen²² Festkörpermembranen sowie Flüssigmembran-Elektroden mit elektrisch geladenen Ionenaustauschern.²³ Moore und Pressman entdeckten 1964, dass das cyclische Antibiotikum Valinomycin (**Abb. 3**) den Transport von Kalium-Ionen durch biologische Membranen begünstigt.²⁴

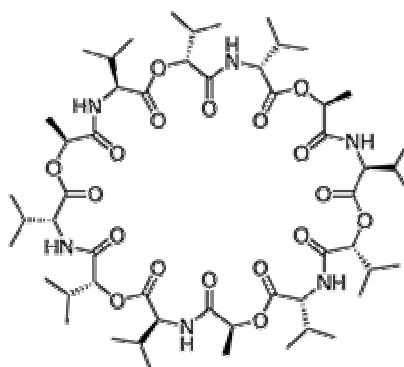


Abb. 3: Struktur von Valinomycin.

Das selektive Komplexierungsverhalten von Valinomycin gegenüber von K^+ wurde von Štefanac und Simon kurz danach intensiv untersucht.²⁵ Sie nutzten den Effekt, dass Moleküle in der Lage sind, Ionen zu komplexieren und durch biologische Membranen zu transportieren, zur Entwicklung von Flüssigmembran-Elektroden, die eine ausgezeichnete Selektivität für Kalium-Ionen besitzen.²⁶ Auf der Basis von Kronenethern wurden weitere kationenspezifische Elektrodensysteme entwickelt.²⁵ Zeitgleich stellten Pederson²⁷, Lehn²⁸ und Cram²⁹ eine große Zahl von Kronenethern, makrocyclischen Polyethern sowie makroheterobicyclischen Molekülen dar und untersuchten deren Komplexierungsverhalten. Diese Untersuchungen ermöglichten 1970 den ersten Einsatz von synthetischen neutralen Carriern in Flüssigmembran-Elektroden. Für diese Pionierarbeit erhielten sie 1987 den Nobelpreis.

Die Herstellung und Handhabung der Flüssigmembran-Elektrode wurde durch die Einführung von Polyvinylchlorid (PVC) als fester Strukturbildner der Membran entscheidend verbessert.³⁰ Darauf folgend wurden zahlreiche natürliche und synthetische Ionophore beschrieben, die in Flüssigmembranen eingesetzt werden können und die selektive Erfassung einer großen Zahl von Kationen erlauben. Kationenselektive Flüssigmembranen werden schon seit längerer Zeit routinemäßig im medizinischen Alltag, etwa bei der Bestimmung des Natriumgehaltes im Blut, oder in Untersuchungen von Gewässern aller Art, wie etwa die Bestimmung der Wasserhärte, eingesetzt. Erst in neuerer Zeit wurden Anstrengungen zur Entwicklung von Anionencarriern unternommen,³¹ um Elektroden zu besitzen, die in der Lage sind z. B. den Nitratgehalt von Trinkwasser zu bestimmen. Inzwischen gibt es zu fast jedem Element bzw. Ion einen geeigneten Carrier. Um den hohen Anforderungen in klinischen Analysen gerecht zu werden, konzentrierte sich die Forschung vor allem auf die Entwicklung von H^+ -, Na^+ -, K^+ - und Ca^{2+} -selektiven Ionophoren. Der Schwerpunkt dieser Arbeit befasst sich mit kupferselektiven Ionophoren, von denen es nur sehr wenige gibt und auf die im **Abschnitt 2.3.** näher eingegangen wird.

2.2. Theoretische Grundlagen

Die Potentiometrie mit Ionenselektiven Elektroden (ISE) ist eine elektroanalytische Methode, die es erlaubt, die Aktivität bestimmter Ionen in Anwesenheit anderer Ionen zu erfassen. Die Bestimmung wird üblicherweise im wässrigen Medium durchgeführt. Je nach Art ihres Aufbaus kann man Ionenselektive Elektroden in verschiedene Klassen einteilen.^{32,33}

- Festkörper-Elektroden auf der Basis kristalliner Verbindungen

Man unterscheidet zwischen homogenen Festkörpermembran-Elektroden, die eine Kristallmembran aufweisen und heterogenen Festkörpermembran-Elektroden, bei denen die kristalline Verbindung in die inerte Matrix eingebaut ist. Als Substanzen werden schwerlösliche Salze wie $AgCl$, Ag_2S , HgS und LaF_3 verwendet.³⁴

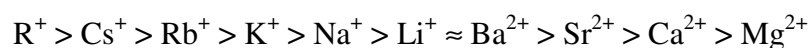
- Glasmembran-Elektroden

Bei diesem Elektrodentyp besteht die Membran aus Mehrkomponenten-Silikatglas. Das klassische Beispiel für diese Gruppe ist die bekannte pH-Glaselektrode, bei der die Wasser-

stoffionen der Messlösung in Wechselwirkung mit den basischen Silikatgruppen der Quellschicht an der Oberfläche der Membran treten.¹⁹

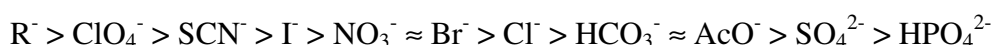
- Flüssigmembran-Elektroden auf der Basis ionischer Verbindungen

Flüssigmembranen bestehen in der Regel aus einer Polyvinylchlorid-Matrix (PVC) und einem lipophilen Membranlösungsmittel (Weichmacher). Bei klassischen Ionenaustauscher-Membranen werden Salze eines sehr lipophilen Ions mit einem hydrophilen Gegenion eingesetzt. Die frei beweglichen Ionen können wegen ihrer hohen Lipophilie nicht aus der Membran austreten und induzieren somit eine weitgehende Permselectivität für Mess-Ionen entgegengesetzter Ladung.³⁵ Klassische Ionenaustauscher sind z. B. lipophile Ammoniumkationen für Anionen^{23,36} oder lipophile Boratanionen für Kationen.³⁷ Dabei findet keine selektive Wechselwirkung zwischen den Mess-Ionen und den Ionenaustauschern statt. Die Selektivitätssequenz wird durch das Verteilungsgewicht zwischen der wässrigen Lösung und der organischen Membranphase bestimmt. Unter dem Namen Hofmeister-Reihe³³ beobachtet man daher praktisch immer die gleiche Reihenfolge der Selektivitäten mit einer Bevorzugung von großen, wenig geladenen Ionen und einer Diskriminierung von kleinen, stark geladenen Ionen. Die Sequenz lautet für Kationen:



R^+ : lipophiles organisches Kation

und für Anionen:



R^- : lipophiles organisches Anion

Neben Flüssigmembran-Elektroden mit klassischen Ionenaustauschern werden auch ionenselektive Elektroden auf der Basis von elektrisch geladenen Ionophoren beschrieben. Sie unterscheiden sich von den Ionenaustauschern aufgrund ihrer spezifischen Wechselwirkungen mit den Mess-Ionen. Bekannte Beispiele für diesen Carriertyp sind die in **Abb. 4** gezeigten anionenselektiven Metallporphyrin- und Metallocbyrinatkomplexe³⁸ sowie das Na^+ -selektive Monensin³⁹. Hier wird die Selektivität sowohl durch die Eigenschaften der Membran als auch durch die Komplexbildungseigenschaften des Liganden bestimmt.

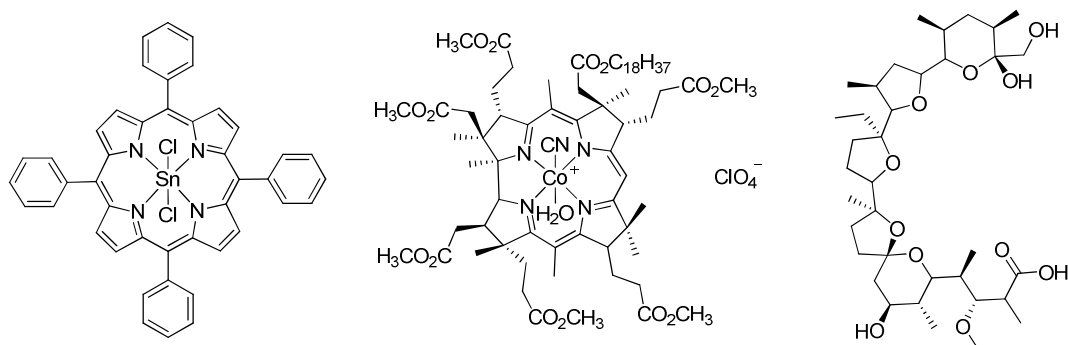


Abb. 4: Struktur von Zinnporphyrin-, Cobaltcobinamidkomplexen und Monensin (v.l.n.r.).^{38,39}

- Flüssigmembran-Elektroden auf der Basis von elektrisch neutralen Ionophoren

Eine Vielzahl von elektrisch neutralen organischen Verbindungen sowie einige Antibiotika, wie z. B. Valinomycin (**Abschnitt 2.1.**, **Abb. 3**) besitzen die Fähigkeit, bestimmte Kationen selektiv zu komplexieren und durch künstliche oder biologische Membranen zu transportieren. Sie induzieren eine weitgehende Permselectivität der betreffenden Membranen für Kationen. Solche elektrisch neutralen Ionophore oder Ionencarrier enthalten:

- eine größere Anzahl polarer Gruppen, die für das komplexierte Zentralion eine geeignete Koordinationssphäre schaffen und
- relativ unpolare Strukturelemente, die eine hohe Lipophilie von Ligand und Komplex gewährleisten.

Die PVC-Membran von Flüssigmembran-Elektroden besteht üblicherweise aus ca. 1 Gew.-% Ionophor, 66 Gew.-% Weichmacher und 33 Gew.-% PVC. Anionische Verunreinigungen des Polymers bewirken grundsätzlich eine Permselectivität der Membran für Kationen. Eine Erhöhung dieser Permselectivität kann durch additive Zusätze wie Teträphenylborat erzielt werden. Neutrale Ionophore eröffnen fast unbegrenzte Möglichkeiten bezüglich der Selektivitätssequenzen, weil die Bevorzugung eines Ions in hohem Maße von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Ionophor und dem Mess-Ion abhängt und viel weniger von den Extraktionseigenschaften des Membranlösungsmittels. Aus diesem Grund und wegen der geringen pH-Empfindlichkeit im Vergleich zu geladenen Liganden sind die neutralen Carrier die am intensivsten untersuchten Ionophore.⁴⁰

- Gassensitive Elektroden

Bei den gassensitiven Elektroden handelt es sich um die Kombination einer ionenselektiven Elektrode mit einer Membran, welche nur für Gase durchlässig ist. Das zu bestimmende Gas diffundiert durch die gaspermeable Membran in einen Elektrolyten und beeinflusst die Aktivität der Ionen. Diese Aktivitätsänderung wird mit der ionenselektiven Elektrode detektiert.⁴¹

- Enzym-Elektroden

Die ionenselektive Membran-Elektrode beziehungsweise der Gassensor steht in direktem Kontakt mit einer enzymhaltigen Reaktionsschicht (Enzymmembran). Das Substrat wird mit Hilfe des immobilisierten Enzyms zum ionischen respektive gasförmigen Reaktionsprodukt umgesetzt und anschließend potentiometrisch erfasst.⁴²

2.2.1. Bestandteile der Flüssigmembran-Elektroden

Echte Flüssigmembran-Elektroden werden heute, auf Grund ihrer aufwändigen Präparation kaum noch hergestellt. Sie wurden mittlerweile weitgehend durch die Polymer-Elektroden verdrängt. Diese, dennoch „Flüssigmembran-Elektroden“ genannten, Sensoren haben das Ionophor in einer weichen Kunststoffmembran immobilisiert. Die aus PVC bestehende Membran enthält neben dem Ionophor noch Weichmacher und ein lipophiles Leitsalz.⁴⁰

- Polymermatrix

Die Matrix bildet das Gerüst der ISE-Membran. Idealerweise ist sie chemisch inert und reagiert nicht mit dem Mess-Ion. Neben der standardmäßigen Verwendung von PVC, kommen auch vereinzelt andere Polymere wie Silicone⁴³ und Polyurethane⁴⁴ zum Einsatz.

- Weichmacher

Der Weichmacher fungiert als „Lösungsmittel“ für die einzelnen Membrankomponenten. Er verringert den elektrischen Widerstand der Membran, garantiert hohe Flexibilität und verändert zu einem geringen Anteil das Selektivitätsverhalten der späteren Membran. Ein typisches Verhältnis von Weichmacher zu Polymer ist 2:1. Somit ist der Weichmacher der Hauptbestandteil der Membran. Oft verwendete Weichmacher sind Dibutylphthalat (DBP), Diisodecyladipat (DIDA), 2-Nitrophenyloctylether (NPOE) sowie Bis(2-ethylhexyl)sebacat (BOS) (**Abb. 5**).

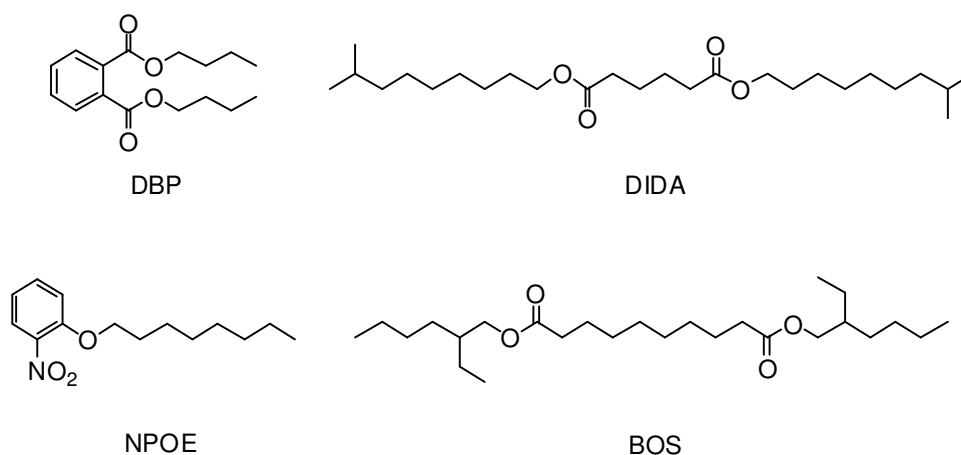


Abb. 5: Strukturen der verwendeten Weichmacher.

- *Lipophiles Salz*

Ionenaustauscher, auch als Additive bezeichnet, sind Salze, die aus einem lipophilen organischen Anion (Tetraphenylborat) und einem entsprechenden hydrophilen anorganischen Gegenion bestehen. Sie werden in geringer Menge (1 – 2 %) der Membran beigegeben und vermindern damit die Einwanderung von Anionen aus der Lösung. Gleichzeitig erhöht das „Leitsalz“ die Leitfähigkeit der Polymermembran und vermindert den Oberflächenwiderstand an der Grenzfläche zur wässrigen Phase durch die Ausbildung von Kationenaustauschgleichgewichten.⁴⁵

- *Ionophor*

Das Ionophor ist die Schlüsselkomponente in der Membran. Sie ist eine lipophile Komponente, die idealerweise nur mit dem zu untersuchenden Ion einen reversiblen und verhältnismäßig stabilen Komplex bildet. Durch Zugabe des Ionophores wird die Selektivität der Membran erheblich beeinflusst.

2.2.2. Potentiometrische Messanordnung

Das Grundprinzip einer jeden ionenselektiven Elektrode ist die Potentiometrie. Zum Messaufbau benötigt man die Ionenselektive Elektrode (ISE) und eine Referenzelektrode, die beide miteinander in Kontakt mit einer Messlösung stehen und über ein hochohmiges Voltmeter miteinander verbunden sind. **Abb. 6** zeigt eine vereinfachte Darstellung einer typischen potentiometrischen Messkette.

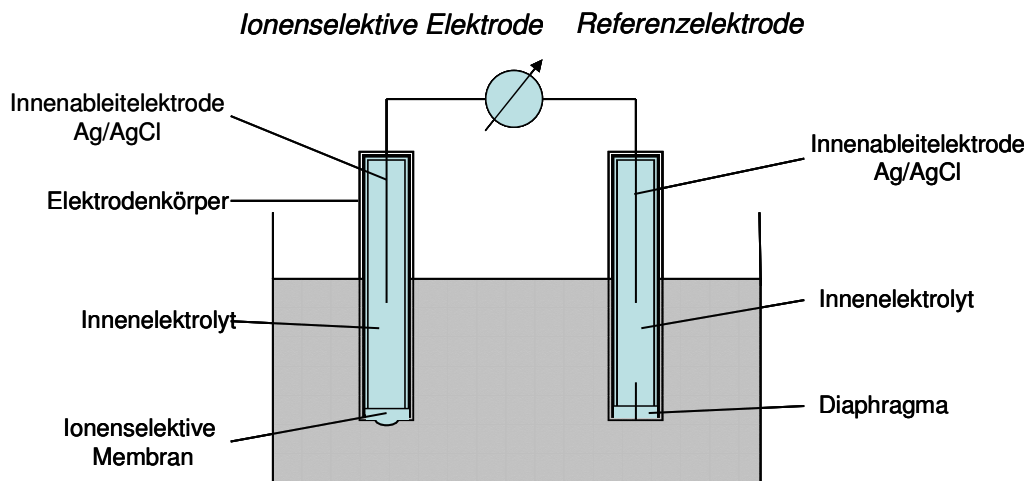


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Messkette bestehend aus Ionenselektiver Elektrode und Referenzelektrode.

Die elektrische Potentialdifferenz wird in nahezu stromlosem Zustand gemessen. Idealerweise ist das Potential der Referenzelektrode dabei von der Mess-Lösung unabhängig, während das Potential der Ionenselektiven Elektrode eine eindeutige Funktion der Aktivität des zu untersuchenden Ions in der Probelösung beschreibt. Die am Voltmeter abfallende, üblicherweise als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnete Spannung E setzt sich aus den Phasenübergängen und der an der Diffusionsgrenzschicht der Messkette auftretenden Potentialdifferenz zusammen (**Abb. 7**).

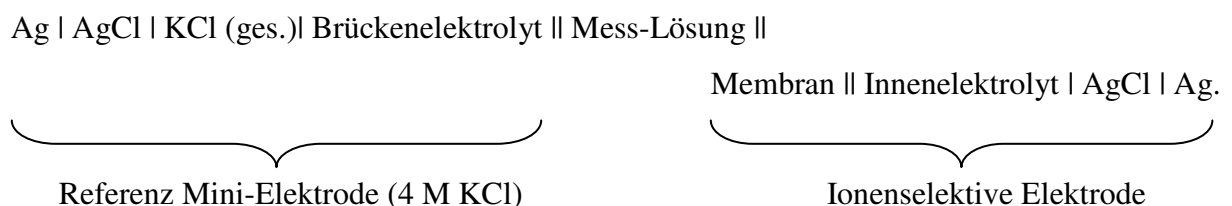


Abb. 7: Kurzschreibweise der potentiometrischen Messkette.

Geht man von einer idealen ionenselektiven Membran aus, welche ausschließlich auf das zu untersuchende Ion anspricht, kann der Zusammenhang zwischen Potential und Ionenaktivität vereinfacht durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a = E_0 + \frac{2.303RT}{zF} \log a$$

R – Universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T – Temperatur [K]

z – Ionenladung

F – Faradaykonstante ($9.6487 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

a – Aktivität

Die Aktivität a lässt sich aus der Konzentration c und dem Aktivitätskoeffizienten f ermitteln.

$$a = cf$$

Für ausreichend verdünnte Lösungen ist $f \approx 1$, so dass die Aktivität mit der Konzentration gleichzusetzen ist.

Zu den wichtigsten Eigenschaften einer ionenselektiven Elektrode zählen die Empfindlichkeit, die Nachweisgrenze und der potentiometrische Selektivitätskoeffizient.

Die Empfindlichkeit (ausgedrückt durch den Anstieg der Zellspannung über der Konzentration) gibt an, wie das Messsignal von der Konzentration des Mess-Ions in der Lösung abhängt. Der Anstieg ist definiert als $dE/d(\log c)$. Seine Langzeitstabilität bestimmt die Lebensdauer einer ionenselektiven Elektrode.

Wenn das potentiometrische Ansprechverhalten der Elektrode gegenüber dem Mess-Ion durch den Nernstanstieg s

$$s = \frac{2.303RT}{zF}$$

beschrieben werden kann, spricht man von Nernstschen Ansprechverhalten einer Ionenselektiven Elektrode.⁴⁶ Die Steilheit ist in Wirklichkeit etwas verschieden von 59.2 mV/Dekade für einwertige Kationen bzw. 29.6 mV/Dekade für zweiwertige Kationen. Um den Anstieg und die Nachweisgrenze der ionenselektiven Elektrode erfassen zu können, erstellt man einen gemeinhin als Kalibrierkurve bezeichneten Graph. In der Regel geht man dazu von einer 0.1 M Mess-Ionenlösung aus, die man stufenweise solange verdünnt, bis man am Potentiometer keinen weiteren Verdünnungseffekt feststellen kann. Trägt man nun in einem Koordinatensystem die gemessenen Potentiale auf der Ordinate linear und auf der Abszisse die zugehörigen Konzentrationen logarithmisch auf, so erhält man die Kalibrierkurve für die jeweilige Messkette (**Abb. 8**).

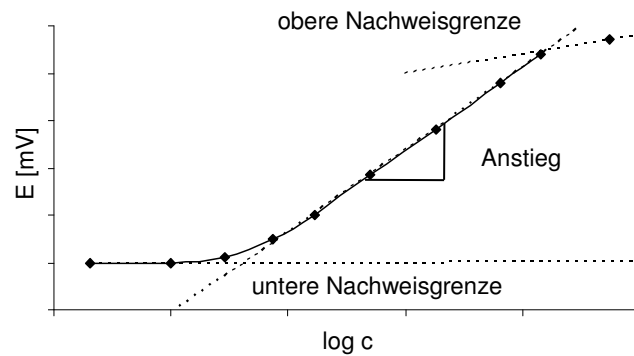


Abb. 8: Kalibrierkurve für eine potentiometrische Messkette.

Im Konzentrationsansprechverhalten ionenselektiver Messketten unterscheidet man zwischen der unteren und der oberen Nachweisgrenze. Die obere Abweichung resultiert daher, dass die Messelektrode eigentlich nicht die Konzentration, die im Koordinatensystem aufgetragen wird, erfasst, sondern vielmehr die Aktivität. Der Aktivitätskoeffizient f nimmt aber bei zunehmend konzentrierten Lösungen kleinere Werte als 1 an und somit verringert sich die Aktivität, was zu einer Abflachung der Konzentrations-Kalibrierkurve führt. Im Vergleich zur oberen spielt die untere Nachweisgrenze bei der Charakterisierung der Membranelektroden eine bedeutend wichtigere Rolle. Als untere Nachweisgrenze gilt die Konzentration des Mess-Ions, bei der im Rahmen der Messgenauigkeit die Kalibrierkurve von der Geraden abweicht. Die Nachweisgrenze ist neben der Selektivität eines der wichtigsten Kriterien für die Anwendbarkeit eines chemischen Sensors. Sie sollte bei einer Ionenselektiven Elektrode, welche eine hohe Primärionenaktivität im Bereich von 0.1 M im Innenelektrolyten enthält, in der Regel bei 10^{-6} bis 10^{-5} M liegen.⁴⁷

Ionenselektive Elektroden sprechen bevorzugt auf Aktivitätsänderungen einer speziellen Ionenart an. Fremdionen in der Probelösung, gemeinhin als Störionen bezeichnet, sind jedoch auch in der Lage, das Elektrodenpotential mehr oder weniger zu beeinflussen. Diese so genannte Querempfindlichkeit lässt sich durch die von Nicolsky und Eisenmann modifizierte Nernstgleichung beschreiben.

$$\log K_{i,j} = \frac{E_j - E_i}{s} + \log a_i - \frac{z_i}{z_j} \log a_j$$

s – Nernstanstieg

j – Stör-Ion

i – Mess-Ion

z – Ionenladung

Der Selektivitätskoeffizient zeigt den Einfluss des Störions auf das Elektrodenpotential. Je kleiner $\log K$ ist, umso geringer ist dessen Einfluss. Die Selektivitätskoeffizienten wurden in der vorliegenden Arbeit durch die Methode der separaten Lösungen (SSM – „separate solution method“) ermittelt, wobei das Potential bei gleicher Konzentration (0.1 M) von Stör- und Mess-Ionen bestimmt wurde. Obwohl sich bei Beschreibung des potentiometrischen Verhaltens durch die oben genannte Nicolsky-Eisenmann-Gleichung für Ionen mit unterschiedlicher Ladungszahl Abweichungen ergeben können, und die Selektivitätskoeffizienten etwas höhere Werte als bei anderen Bestimmungsmethoden aufweisen können⁴⁸; ist diese Methode der separaten Lösungen für eine schnelle Übersichtsmessung sehr gut geeignet.

2.3. Kupfer – Ionenselektive Elektroden

2.3.1. Kupfer – Physiologisches

Als ein in der Natur vorkommendes Element ist Kupfer in der Erdkruste, den Ozeanen, Seen und Flüssen in verschiedenen Formen und Konzentrationen vorhanden – vom Spurenelement bis hin zu reichen Bergbauvorkommen. Das Leben der Menschen, Pflanzen und Tiere hat sich im Rahmen dieses natürlichen Vorhandenseins von Kupfer entwickelt, und daher verfügen die meisten Organismen über einen immanenten Mechanismus zu seiner Nutzung. Es ist für alle atmenden Lebewesen lebensnotwendig. Beim Menschen übernimmt es beispielsweise Funktionen der Atmungskette, des Immunsystems, der Blutbildung, des Nervensystems und der Haut. Der tägliche Bedarf des Menschen liegt bei etwa 1 – 3 mg pro Tag. Die löslichen Kupferverbindungen sind für den Menschen und andere höhere Organismen nur mäßig giftig (eine tägliche Aufnahme von bis zu 0.5 mg Kupfer pro kg Körpergewicht ist für den Menschen unbedenklich) und wirken erst in großen Dosen als Brechmittel. Dennoch kommt ihm ein gewisses mutagenes und carcinogenes Potential mit einem MAK-Wert von 1 mg Staub pro Kubikmeter zu. Dagegen stellen Kupferverbindungen für niedere Organismen, wie Algen, Schimmelpilze und Bakterien, bereits in sehr geringen Mengen ein starkes Gift dar.⁴⁹

In Schwimmbadanlagen desinfiziert man das Wasser nahezu täglich mit Chlor. Das tötet zwar die Krankheitserreger zuverlässig ab, es schadet aber auch der Gesundheit und dem Wohlbefinden des Menschen. Chlorhaltiges Wasser brennt in den Augen, es trocknet die Haut

aus, führt zu Hautirritationen und hat den typischen beißenden Chlorgeruch. So ist es ein neuer Ansatz, Schwimmbadanlagen mit wasserlöslichen Kupferverbindungen zu desinfizieren. Das Chemnitzer Unternehmen UVion concept beschäftigt sich in Zusammenarbeit mit der TU Chemnitz mit der Forschung, der Entwicklung und der Produktion von innovativen Gerätetechniken zur chlorfreien Wasseraufbereitung.

Um die Konzentration der Kupferionen in den wässrigen Systemen zu bestimmen, ist es notwendig, geeignete Moleküle zur Verfügung zu haben, welche in der Lage sind, eingebettet in einer PVC-Membran einer Ionenselektiven Elektrode, die Konzentration der Kupferionen möglichst selektiv und exakt zu detektieren.

2.3.2. Bekannte Kupferionophore

In diesem Abschnitt soll eine Übersicht über die bisher bekannten kupferselektiven Ionophore gegeben und versucht werden, die für die Selektivität gegenüber anderen Kationen entscheidenden Strukturmerkmale herauszuarbeiten. Ein zuverlässiger Vergleich derjenigen publizierten Selektivitätskoeffizienten, welche mit ionenselektiven Elektroden ermittelt wurden, ist dabei nicht immer möglich, denn einerseits wurden, vor allem bei älteren Arbeiten, Ionophore oftmals in Membranen ohne anionische Additive vermessen, zum anderen ist bei den Selektivitätskoeffizienten eine andere Methode als die verwendete „Methode der getrennten Lösungen“ (SSM = separate solution method) zur Bestimmung verwendet worden. Wie schon in Abschnitt 2.2.2 diskutiert wurde, können die ermittelten Selektivitätskoeffizienten in diesem Fall deutlich von den tatsächlich erreichten Werten abweichen.⁵⁰

Die Strukturen der bekannten kupferselektiven Ionophore können grundsätzlich in makrocyclische und offenkettige Liganden mit und ohne Schwefelatome unterschieden werden.

Die ersten kupferselektiven Ionophore basierend auf *S*-Alkylthioglycolsäure (RSCH_2COOH , $\text{R} = \text{C}_{9-11}$) waren bereits Ende der 60er Jahre kommerziell erhältlich.⁵¹ Aufgrund der geringen Selektivität dieser Ionophore und der neu auf den Markt kommenden, überlegenen Festkörper-Elektrode basierend auf $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ wurden diese vom Markt genommen.⁴ Obwohl sie große Querempfindlichkeitsprobleme gegenüber Hg^{2+} , Ag^+ und Fe^{3+} und Komplikationen in Gegen-

wart von hohen Halogenkonzentrationen aufweist, ist die Festkörperelektrode noch immer kommerziell erhältlich.⁵²

Die Aufmerksamkeit widmete sich aufgrund dieser Nachteile wieder den Flüssigmembranen und so entstand in den 80er Jahren eine neue Generation von kupferselektiven Ionophoren, basierend auf den makrocyclischen Tetrathioethern **I** und **II** (**Abb. 9**) (**I**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (MSM = mixed solution method; Methode der gemischten Lösungen): Zn^{2+} , -2.0, Cd^{2+} , -2.7, K^+ , -1.7; NPOE (o-Nitrophenyloctylether), KTpCIPB (Kaliumtetrakis(4-chlorophenylborat)); **II**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM = fixed interference method, Methode der konstanten Störionenaktivität): Pb^{2+} , -0.1, Ni^{2+} , -1.0, Zn^{2+} , -1.8; DDP (Didecylphthalat), KTpCIPB).^{53,54} Es ist zu erwarten, dass diese Thioether eine große Affinität für Hg^{2+} , Cu^{2+} und Ag^+ aufweisen und somit eine geringe Selektivität besitzen. Die geringe Toleranz in der Selektivität in Bezug auf Ag^+ ist nicht verwunderlich, da ähnliche Thioether ebenfalls für silberselektive Ionophore eingesetzt werden.⁵⁵ Jedoch sind keine vergleichbaren potentiometrischen Daten verfügbar.

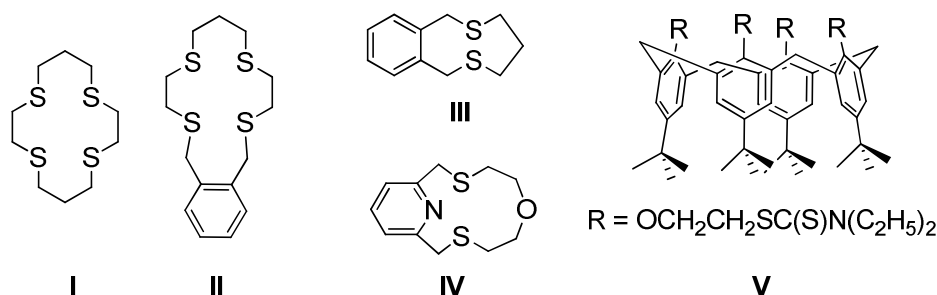


Abb. 9: Cyclische Kupferionophore mit Schwefelatomen.⁵³⁻⁵⁸

Es existieren ebenfalls cyclische Dithioether (**III**), die eine sehr unzufriedenstellende Selektivität, vor allem gegenüber Alkaliionen, aufweisen $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (MSM): Cd^{2+} , -1.2, K^+ , +1.1; NPOE, KTpCIPB).⁵⁶ Der cyclische Dithioether **IV** mit einer Pyridinfunktionalität und einem Sauerstoffatom als zusätzliche Koordinationstelle, führt zu einer unbefriedigenden Diskriminierung von Ni^{2+} und Co^{2+} ($\log K_{Cu,J}^{pot}$: Ni^{2+} , -1.0, Co^{2+} , -1.0; DOP (Bis(2-ethylhexyl)phthalat)).⁵⁷ Der letzte, der bisher publizierten Makrocyclen ist das Kupferionophor **V** basierend auf Calix[4]aren mit Thiocarbamoyl-Substituenten ($\log K_{Cu,J}^{pot}$: Ca^{2+} , -1.7, Cd^{2+} , -2.0, Pb^{2+} , -1.6; DOP, KTpCIPB).⁵⁸ Im Vergleich zu den anderen cyclischen Thioethern ist hier die potentiometrische Selektivität zwar etwas besser, aber dennoch nicht zufriedenstellend.

Als eine Alternative zu den Makrocyclen und inspiriert von der herausragenden Eigenschaft als Chelatliganden zu fungieren, sind einige nichtcyclische Ionophore mit Dithiocarbamatfunktionalitäten untersucht worden. Dazu zählen die von Kamata *et al.* dargestellten *o*-Xylenbis(dithiocarbamate) (**VI**),⁵ von denen sich das Diisobutylderivat (**VIa**) besonders viel versprechend zeigte ($\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -2.3, Pb^{2+} , -0.8, Ni^{2+} , -3.3, Cd^{2+} , -4.4, K^+ , -2.4; NPOE, KTpCIPB) und mittlerweile auch als eines von zwei kommerziell erhältlichen kupferselektiven Ionophoren im Handel ist. Eine höhere Selektivität besitzen die ebenfalls von Kamata *et al.* synthetisierten Ionophore, in denen die Dithiocarbamate direkt über eine Disulfidbrücke miteinander verbunden sind (**VII**) (**VIIa**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -1.0, Pb^{2+} , -0.9, Ni^{2+} , -2.3, Cd^{2+} , -4.2, K^+ , -0.8; NPOE; **VIIb**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -3.9, Pb^{2+} , -1.8, Ni^{2+} , -3.9, Cd^{2+} , -4.3, K^+ , -3.7; NPOE).⁵⁹ Diese Verbindungen sind wesentlich erfolgreicher hinsichtlich des Selektivitätsverhaltens als ein ähnliches System, in welchem die beiden Thio-carbamygruppen nur durch ein Schwefelatom miteinander verbunden sind.⁶⁰ Leider sind keine Selektivitätskoeffizienten in Bezug auf Hg^{2+} und Ag^+ beschrieben.

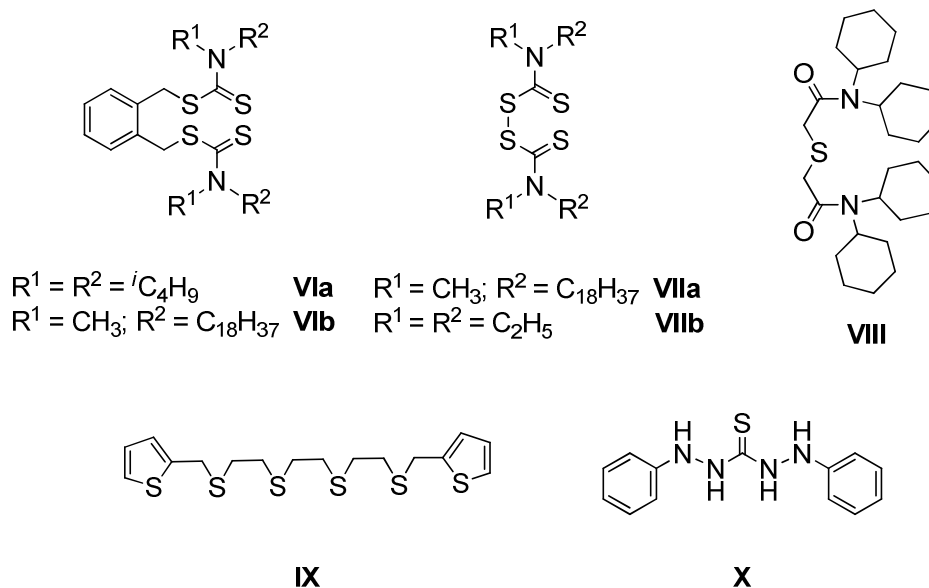


Abb. 10: Nichtcyclische Kupferionophore mit Schwefelatomen.^{5,6,59,60}

Pretsch entwickelte in den letzten Jahren ein Kupferionophor, welches im Gegensatz zu den bisher diskutierten, eine Thiodiacetamid-Funktionalität (**VIII**) trägt.⁶ Dessen Selektivitätsverhalten ($\log K_{Cu,J}^{pot}$ (SSM = separate solution method, Methode der getrennten Lösungen): Zn^{2+} , -2.7, Pb^{2+} , -1.8, Cd^{2+} , -3.3, K^+ , -4.7; NPOE, NaTFPB (Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat) ist in diesem Zusammenhang so viel versprechend, dass es das zweite

kommerziell erhältliche kupferselektive Ionophor darstellt. Andere Ansätze, kupferselektive Ionophore zu entwickeln, verfolgte die Arbeitsgruppe um Brzózka. So entstand zum einen das 1,12-Di(2-thienyl)-2,5,8,11-tetrathiadodecan (**IX**), welches auf Grund seines Selektivitätsverhaltens, eher für die Blei- als für die Kupferdetektion geeignet ist ($\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Pb^{2+} , +3.5, DDP, KTpCIPB) und zum anderen das Diphenylthiocarbazon(dithizon) (**X**), welches ebenfalls ein unzufriedenstellendes Selektivitätsverhalten aufweist ($\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -1.3, Pb^{2+} , -0.2, Ni^{2+} , -1.5, Cd^{2+} , -1.0; DDP, KTpCIPB).

Eine weitere Gruppe von kupferselektiven Ionophoren stellen neutrale Moleküle mit N-Atomen, einschließlich Phenanthrolin-, Pyridin- und Amidderivate dar. Die Ionophore **XI**, **XII** basieren auf unterschiedlich verknüpften Naphthalinbausteinen und weisen ein sehr gutes Selektivitätsverhalten auf (**XI**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -4.0, Pb^{2+} , -2.7, Ni^{2+} , -4.0, Cd^{2+} , -3.7, K^+ , -3.4; BA (Benzylacetat), NaTPB (Natriumtetraphenylborat); **XII**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -2.2, Pb^{2+} , -2.1, Ni^{2+} , -3.7, Cd^{2+} , -3.2, K^+ , -1.5; DBP (Dibutylphthalat)), jedoch ist die Lebensdauer durch die geringe Lipophilie der Weichmacher stark eingeschränkt, so dass sie kommerziell nicht von Interesse sind.^{61,62}

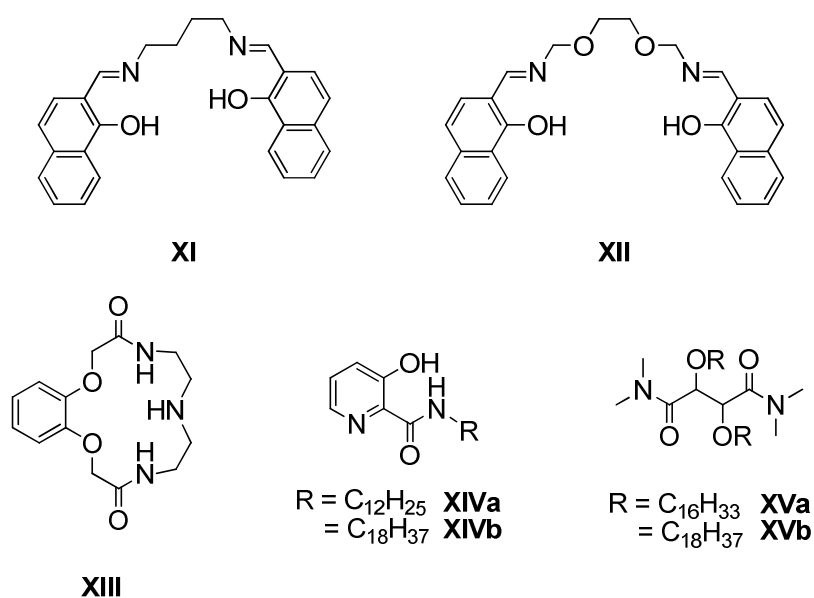


Abb. 11: Kupferionophore mit Stickstoff- und Sauerstoffatomen.⁶¹⁻⁶⁴

Für das bis jetzt einzige publizierte makrocyclische Ionophor **XIII** ohne Schwefelatome ist das Selektivitätsverhalten sehr unzureichend beschrieben.⁶³ Ein besonders interessantes Verhalten wurde für Hydroxypicolinamidderivate (**XIV**) beobachtet. So handelt es sich bei

XIVa um ein wasserstoffselektives Ionophor und bei **XIVb**, welches 18 statt 12 Methylen-einheiten trägt, um ein sehr selektives Kupferionophor ($\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Pb^{2+} , -3.0, Ni^{2+} , -2.2, Cd^{2+} , -2.8; DDP, KTpClPB).⁶⁴ Eine Erklärung dieser Tatsache lässt sich in der Literatur nicht finden. Brzòzka befasste sich neben den oben genannten Thioethern und -carbazonen sowie Picolinderivaten auch mit der Synthese von Succinamiden (**XV**), die nur eine unzureichende Diskriminierung anderer Metalle, insbesondere Blei zulassen (**XVa**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -1.0, Pb^{2+} , +1.9, Ni^{2+} , -1.4, Cd^{2+} , -0.4; DDP, KTpClPB; **XVb**, $\log K_{Cu,J}^{pot}$ (FIM): Zn^{2+} , -1.0, Pb^{2+} , +2.0, Ni^{2+} , -1.5, Cd^{2+} , -0.5; DDP, KTpClPB).

Aus dieser Übersicht können folgende Tendenzen abgeleitet werden:

- höhere Selektivität der offenkettigen gegenüber den cyclischen Ionophoren;
- die Anwesenheit von Stickstoffdonoren erhöht die Selektivität;
- starkes Konkurrenzverhalten von Kupfer und Blei in Bezug auf die Selektivität.

2.3.3. Synthese der kommerziellen Kupferionophore

Im folgenden Abschnitt soll die Synthese der beiden kommerziell erhältlichen Kupferionophore kurz aufgezeigt werden, damit ein späterer Vergleich mit den eigenen Arbeiten möglich ist.

a) Synthese des Kupfer(II)-Ionophors **VIa**⁵

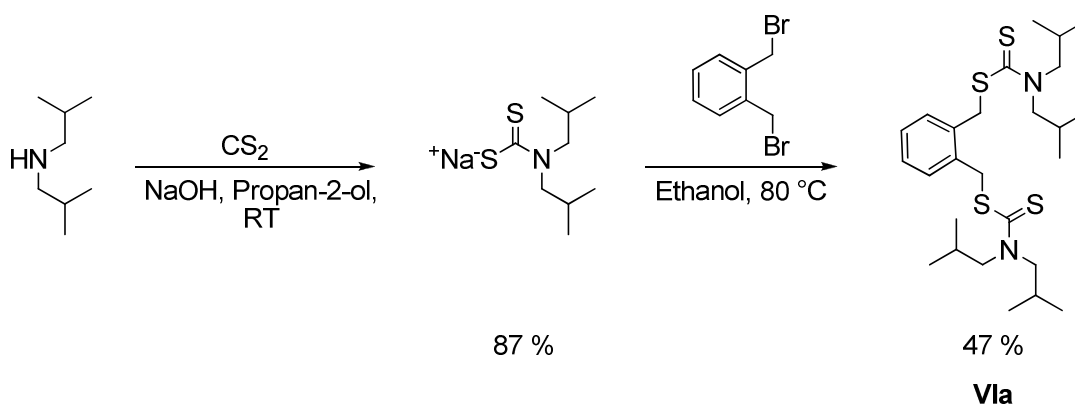


Abb. 12: Synthese des Kupfer(II)-Ionophores **VIa** (*o*-Xylylen-bis-(N,N-diisobutylthiocarbamat)).⁵

Diisobutylamin wird in Propan-2-ol gelöst und mit wässriger NaOH versetzt. Zu dieser Mischung gibt man anschließend Kohlenstoffdisulfid. Nach der Kristallisation erhält man das

entsprechende Natrium-Salz in guter Ausbeute. Im nächsten Reaktionsschritt wird dieses in Ethanol gelöst, mit *o*-Xylylendibromid versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch Kristallisieren erhält man das gewünschte Kupfer(II)-Ionophor **VIa** als farblose Kristalle in mäßiger Ausbeute.⁵

b) Synthese des Kupfer(II)-Ionophors **VIII**⁶

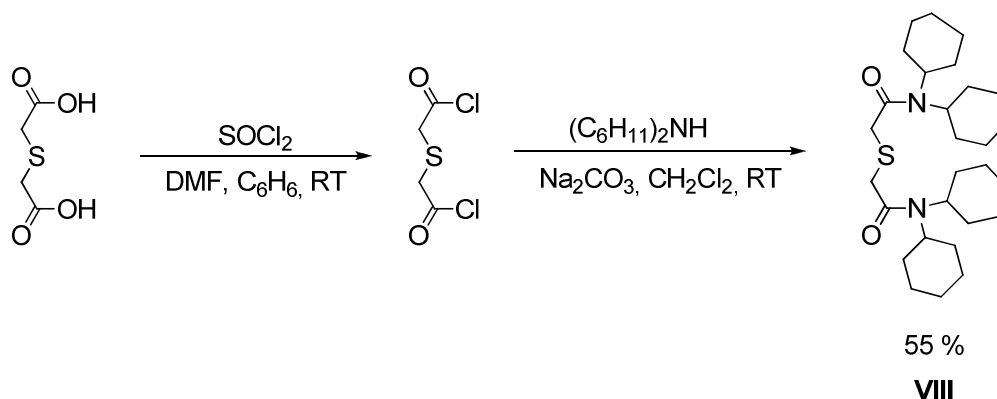


Abb. 13: Synthese des Kupfer(II)-Ionophores **VIII** (N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3-thiaglutar-säurediamid).⁶

Zur Synthese des Kupfer(II)-Ionophores **VIII** stellt man zunächst das entsprechende Säurechlorid durch die Umsetzung von 2,2'-Thiodiessigsäure mit Thionylchlorid in Benzol her. Das erhaltene Zwischenprodukt wird ohne weitere Reinigung unter basischen Bedingungen mit Dicyclohexylamin in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man das gewünschte Ionophor als farblose Kristalle in mäßiger Ausbeute.⁶

3. Kenntnisstand – Katalyse

3.1. Grundlagen

„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht ohne dabei selbst verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes dieser Reaktion zu ändern.“ Diese Definition von W. Ostwald aus dem Jahre 1895 hat bis heute nichts an ihrer Gültigkeit verloren.⁶⁵ Die Vielzahl der heute bekannten Katalysatoren lassen sich in homogene und heterogene Katalysatoren einteilen. Der Vollständigkeit halber sind noch die Biokatalysatoren zu nennen, auf die jedoch hier nicht weiter eingegangen wird.⁶⁵

Homogene Katalysatoren sind in der Regel aktiver und selektiver als die entsprechenden heterogenen Systeme. Andererseits ist ein homogener Katalysator in einem großtechnischen Prozess nur schwer durch aufwändige Verfahren abtrennbar. Aufgrund der hohen Dispersion der Katalysatormoleküle in der homogenen Katalyse zeigen diese, bezogen auf die eingesetzte Metallmenge, eine erhöhte Aktivität. Dieses erlaubt niedrige Katalysatorkonzentrationen und mildere Reaktionsbedingungen als bei der heterogenen Katalyse.⁶⁵ Der Trend geht allerdings in den letzten Jahren dahin, die homogene mit der heterogenen Katalyse zu verknüpfen, um die Vorteile beider Systeme nutzen zu können. Dies ist u. a. durch den Einsatz von so genannten Metallo-Dendrimern möglich, die katalytisch aktive Zentren aufweisen.

Seit mittlerweile drei Jahrzehnten sind Dendrimere, welche ursprünglich auch als Kaskadenmoleküle oder Arborole bezeichnet wurden, bekannt. Der Begriff Dendrimer leitet sich von den griechischen Wörtern dendron = der Baum und meros = der Teil ab und gibt anschaulich den Aufbau dieser Verbindungsklasse wieder. Dendrimere sind perfekte einheitliche Makromoleküle mit einer regelmäßigen, hyperververzigten, dreidimensionalen Struktur.⁶⁶ Die Grundlagen zur Darstellung von perfekt definierten dendritischen Molekülen gehen auf Vögtle (1978), Denkewalter (1981), Tomalia (1985) und Fréchet (1994) zurück.⁶⁷ Zu den bekanntesten Molekülen dieser Verbindungsklasse gehören die PAMAM-Dendrimere (PAMAM – Polyamidoamin), die erstmalig von Tomalia beschrieben wurden.⁶⁸ Ein derartiges Molekül der zweiten Generation ist in **Abb. 14** aufgezeigt und stellt ein Beispiel für das Grundgerüst der in dieser Arbeit dargestellten Trägermaterialien für die Katalyse dar.

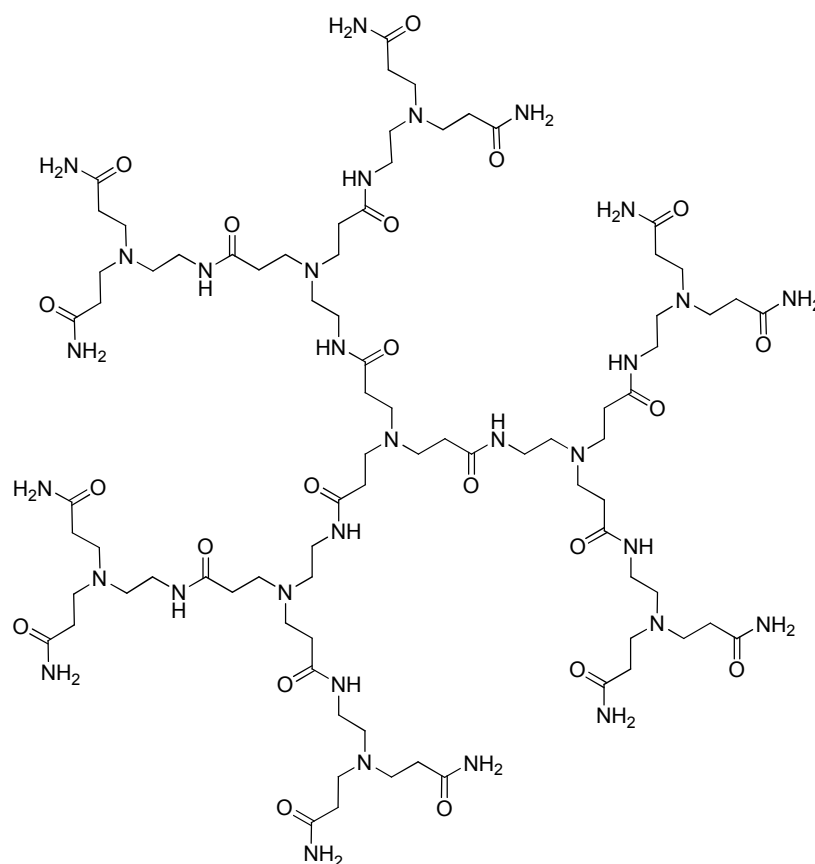


Abb. 14: PAMAM-Molekül der zweiten Generation von Tomalia.⁶⁸

Den von ihnen etablierten Synthesemethoden liegt ein stufenweiser Aufbau zu Grunde, welcher die konvergente bzw. divergente Synthese oder auch eine Kombination aus beiden beinhaltet.⁶⁷ Die divergente Synthesestrategie, wie von Tomalia beschrieben, weist dabei gewisse Vorteile auf. Nach jedem Syntheseschritt kann die Peripherie beliebig funktionalisiert werden. Durch die Einführung von Metallfragmenten in der Peripherie sind sogenannte metallodendritische Moleküle zugänglich, welche eine Anwendungsmöglichkeit in der Katalyse besitzen. Solche definierten Moleküle sind klar strukturiert und in herkömmlichen Solventien gut löslich. Aufgrund dieser Tatsache lassen sie sich z. B. durch Ultrafiltration aus homogenkatalytischen Reaktionslösungen sehr gut abtrennen. Dadurch wird die Lücke zwischen homogener und heterogener Katalyse geschlossen.

Auf diese Weise wurde eine Vielzahl von Metallo-Dendrimeren synthetisiert und auf ihr katalytisches Verhalten untersucht.¹¹⁻¹⁵ 1994 gelang es van Koten erstmalig, ein mit nickelfunktionalisiertes Dendrimer zu erhalten (**Abb. 15**), welches in der Kharasch Addition neben der erwarteten katalytischen Wirkung einen positiven dendritischen Effekt, in Abhängigkeit mit der Zunahme der Anzahl der Endgruppen, aufwies, d. h. mit Zunahme der katalytisch aktiven Zentren im Molekül nahm gleichzeitig die Aktivität zu.¹⁶

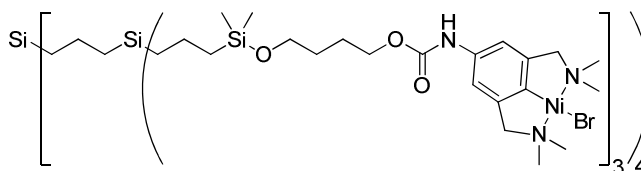


Abb. 15: Erstes katalytisch aktives Dendrimer, welches einen kumulativen Effekt zeigt (van Koten).¹⁶

3.2. Suzuki-Miyaura-Reaktion

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Suzuki-Miyaura-Reaktion im Zentrum des Interesses. Unter Verwendung dieser Reaktion ist es möglich, C-C-Bindungen unter milden Bedingungen zu knüpfen. Aus diesem Grund hat sich die Suzuki-Miyaura-Reaktion als zentrale templatbildende Reaktion in der organischen Synthese etabliert.⁶⁹ Dabei ist es möglich verschiedenste organische Halogenide mit Organoboronderivaten zu kuppeln.

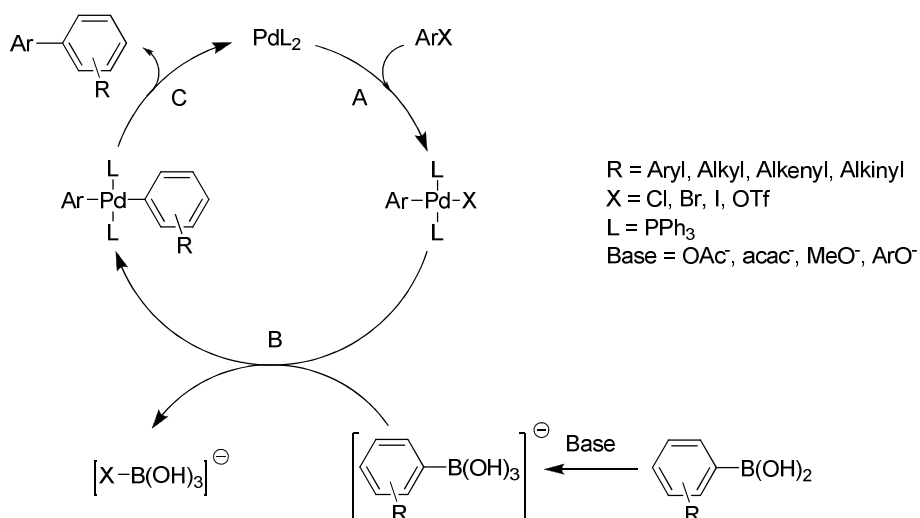


Abb. 16: Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.⁷⁰

Der Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion ist in **Abb. 16** dargestellt. Die katalytisch aktive Spezies bildet dabei ein koordinativ ungesättigter 14-VE-Palladium(0)-Komplex. Der erste Schritt des Katalysezyklus ist die oxidative Addition des Arylhalogenids an die Palladium(0)-Spezies, welche einen stabilen *trans*-Palladium(II)-Komplex bildet (A). Da Organoboronverbindungen aufgrund ihrer geringen Nucleophilie keine Reaktion mit Ar-Pd-X eingehen, ist es notwendig, durch Zugabe eines Äquivalents an Base das Boratom zu quaternisieren und somit die Nucleophilie der organischen Gruppe zu erhöhen. Setzt man als

Base RO^- ($\text{RO} = \text{OAc}$, acac , OMe , OAr) ein, kann alternativ dazu aber auch das Halogenid X^- am Palladium substituiert werden. Der gebildete Ar-Pd-OR -Komplex kann direkt mit der neutralen Organoboronkomponente reagieren. Anschließend erfolgt die Transmetallierung, wobei sich ein Diaryl-Palladium(II)-Komplex bildet (**B**). Nach erfolgter *cis-trans*-Isomerisierung wird das Produkt durch reduktive Eliminierung freigesetzt, und es bildet sich die aktive Palladium(0)-Spezies zurück (**C**).⁷¹

3.3. Katalytisch aktive Dendrimere mit peripheren Palladium-Einheiten

Zu den wichtigsten Reaktionen der C-C-Bindungsknüpfung zählen die Kreuzkupplungsreaktionen. Dabei gehört Palladium zu den vielseitigsten und effizientesten Katalysatormetallen. So kann es z. B. als Pd-Nanopartikel, als Pd-Salz ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) oder als ligandenstabilisierter Pd(0) bzw. Pd(II)-Komplex eingesetzt werden.^{8,72} Aus diesem Grund wurden zahlreiche Präkatalysatorsysteme entwickelt, die eine Peripherie besitzen, welche in der Lage ist, Palladium als katalytisch aktives Zentrum zu komplexieren. Zu den wichtigsten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen gehören unter anderem die Heck-Mizoroki-Reaktion und die Suzuki-Miyaura-Reaktion.¹⁸

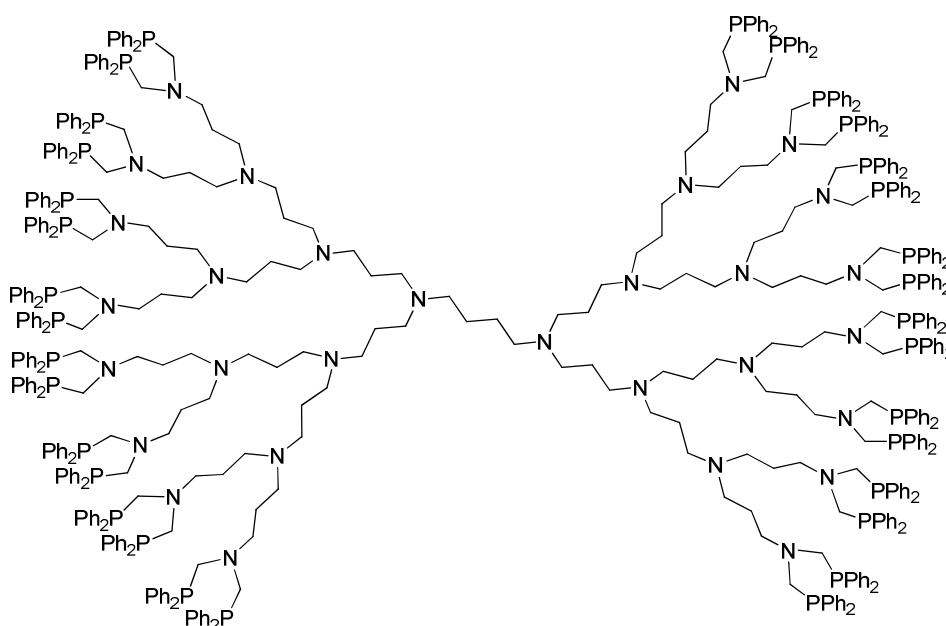


Abb. 17: PPI-Dendrimer der dritten Generation nach Reetz.¹²

Im Jahre 1997 veröffentlichte Reetz das erste Beispiel für die Rückgewinnung eines dendritischen Moleküls, welches zudem einen positiven dendritischen Effekt bei der Heck-Mizoroki-Reaktion zeigte.¹² Er beschrieb die Funktionalisierung des kommerziell erhältlichen PPI-Dendrimer (PPI – Polypropylenimin) mit Diphosphanen des Typs $N(CH_2PPh_2)_2$ (Abb. 17). Die katalytische Untersuchung der Heck-Mizoroki-Reaktion von Brombenzol mit Styrol zeigte, dass im Gegensatz zum Monomer der Palladiumkomplex des Dendrimers der dritten Generation $D-N(CH_2PPh_2)_2PdMe_2$ (D = Dendrimer) die katalytische Aktivität um das Dreifache steigerte.^{12,72}

Kürzlich untersuchte die Arbeitsgruppe um Astruc die Suzuki-Miyaura-Reaktion von Phenylboronsäure mit verschiedenen Chloraromaten.⁷³ Als Katalysatorsysteme fungierten dabei Palladium-Komplexe von Bis(dicyclohexylphosphanylmethyl)amin-funktionalisierten PPI-Dendrimeren der ersten bis dritten Generation. Es stellte sich heraus, dass das Monomer stets aktiver war, als die Moleküle, die mehr funktionelle Endgruppen aufwiesen. Die Aktivität des Katalysatorsystems nahm mit zunehmender Anzahl der katalytisch aktiven Zentren ab.⁷³ Dieser Effekt wird gemeinhin als negativer dendritischer Effekt bezeichnet.⁷⁴ Die Ursache liegt in den intramolekularen Wechselwirkungen der Metallzentren untereinander begründet, da diese aufgrund der abnehmenden räumlichen Distanz zunehmen und so die katalytische Aktivität senken können.

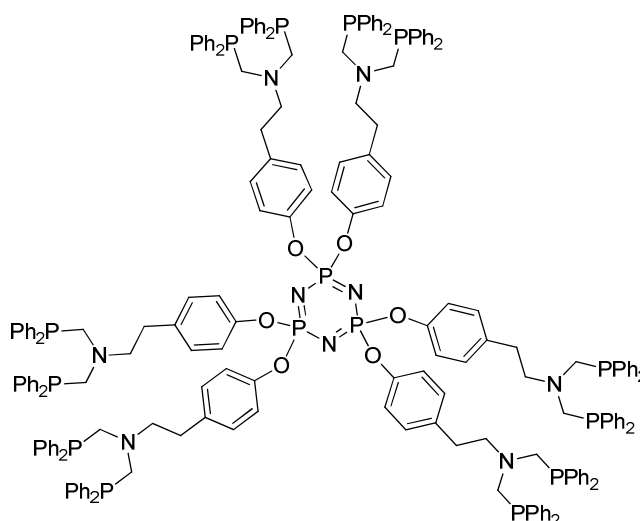


Abb. 18: Nullte Generation des Trägermaterials für Suzuki-Miyaura-Reaktion nach Majoral.⁷⁵

In der Literatur existiert ebenfalls eine Vielzahl von Beispielen für einen positiven dendritischen Effekt bei der Suzuki-Miyaura-Reaktion. So konnte Majoral eine deutliche

Zunahme der Aktivität des Dendrimers bereits ab der nullten Generation (**Abb. 18**) im Vergleich zum Monomer beobachten.⁷⁵ Ein merklicher Unterschied zwischen der nullten und der dritten Generation war jedoch nicht zu beobachten. Der Katalysator wurde dabei *in situ* durch Zugabe von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ hergestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Trägermaterialien für die Suzuki-Miyaura-Reaktion sind an die dendritischen Moleküle von Togni angelehnt, welcher, einen Amin-modifizierten JOSIPHOS-Liganden verwendete (**Abb. 19**).⁷⁶ Die Anbindung der ferrocen-basierenden Endgruppen erfolgte über eine Peptidknüpfung und die katalytisch aktive Spezies wurde *in situ* durch Zugabe von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dargestellt.

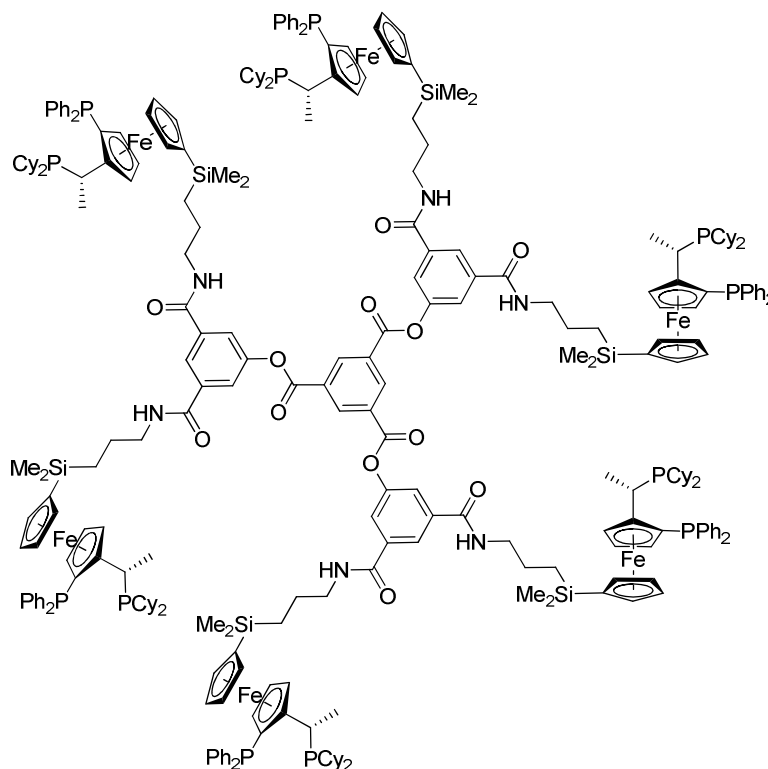


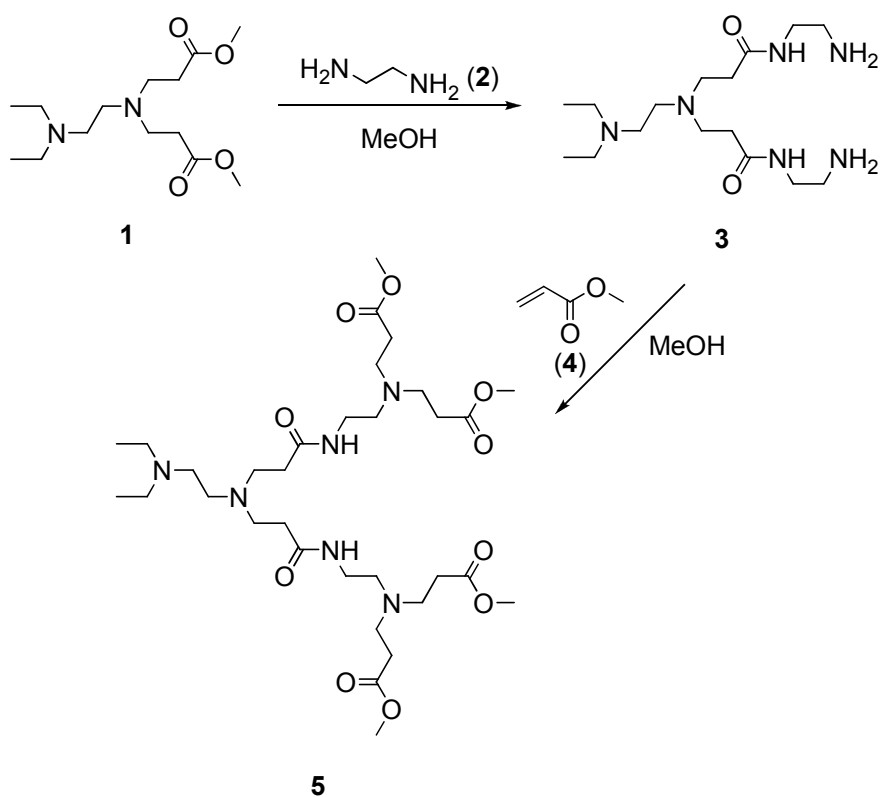
Abb. 19: Erste Generation eines JOSIPHOS-modifizierten Dendrimers nach Togni.⁷⁶

4. Theoretischer Teil – Ionenselektive Elektroden

4.1. Synthese

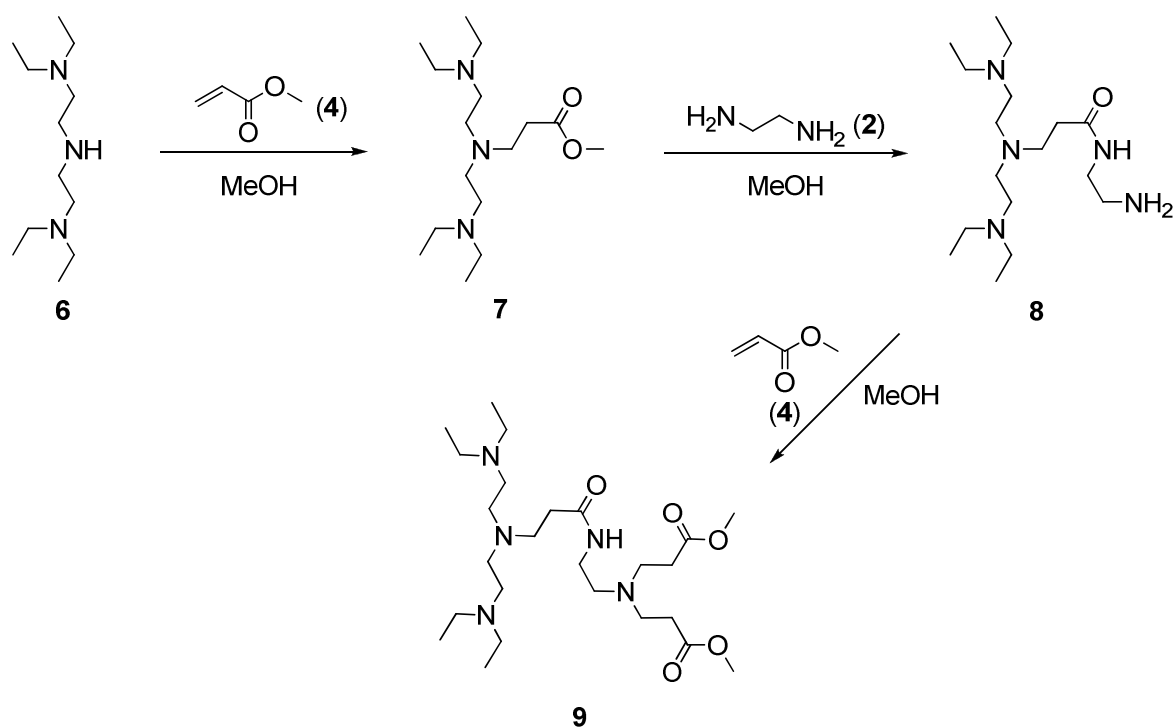
4.1.1. Ionophore basierend auf Amid-Bausteinen (3 – 17)

Die zu Beginn dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Synthese von Ionophoren, die auf PAMAM (Polyamidoaminen) beruhen sollten, basieren auf der bereits von Tomalia beschriebenen Syntheseroute.⁶⁸ Diese Moleküle tragen eine große Anzahl an Stickstoffdonor-Atomen, welche in der Lage sein sollen, Kupfer-Ionen reversibel zu komplexieren. Später wurden durch geeignete Kriterien, wie Lipophiliebestimmung oder UV/Vis-Untersuchungen, diejenigen Moleküle gezielt herausgesucht, die in der ISE die meisten Erfolge versprochen. Die angewandte Synthesestrategie für die Synthese von Polyamidoaminen (PAMAM) besteht aus einer Zweistufenreaktion. Die signifikanten Reaktionsschritte sind im Folgenden erläutert.



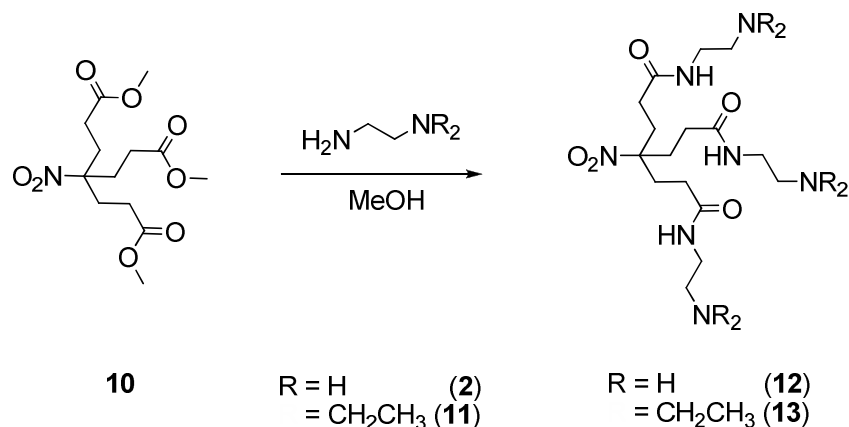
Nach Tomalia setzt man ein Molekül mit einer endständigen Methylesterfunktion, wie z. B. die literaturbekannte Verbindung **1**⁷⁷, mit einem entsprechenden Amin (**2**) um. Durch die

Einführung der NH_2 -Funktion wird in diesem Schritt bereits die Ausbildung einer $1 \rightarrow 2$ Verzweigungseinheit vorgegeben. Um das Reaktionsgleichgewicht möglichst vollständig auf die Seite des gewünschten Produktes zu verschieben, wurde das Amin mit einem ca. 80-fachen Überschuss eingesetzt.⁷⁸ Im Anschluss daran sollte die ebenfalls aus der Synthese der Polyamide bekannte Michael-Addition durchgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen wurden wiederum an die Vorschrift von Tomalia angelehnt.⁶⁸ Zu einer methanolischen Lösung des Amins (**3**) wurde bei 0°C ein geringer Überschuss an Acrylsäuremethylester (**4**) langsam zugegeben. Erwärmen der Reaktionsmischung auf über 40°C führte regelmäßig zur Polymerisation des Acrylesters. Diese Nebenreaktion konnte unterdrückt werden, indem man das Reaktionsgemisch sich lediglich auf Raumtemperatur erwärmen ließ und für 5 Tage rührte. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Man erhält **5** als hellbraunes viskoses Öl in quantitativer Ausbeute.



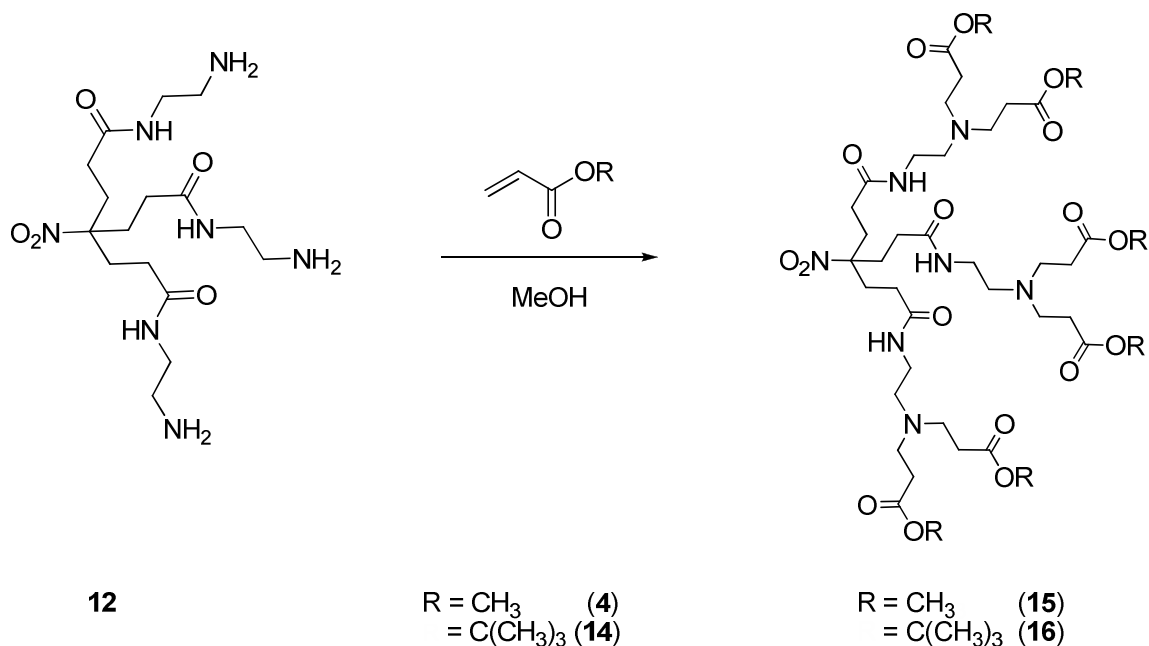
Aus den Erkenntnissen in Bezug auf die Lipophilie dieser Systeme, die wichtig für den späteren Einsatz als Ionophore in ionenselektiven Membranen (Lebensdauer/Auswaschen) sind, wurde N,N,N',N' -Tetraethyldiethylenetriamin (**6**) als zweiter Kernbaustein verwendet, welcher nach der von S. Tripke optimierten Vorschrift dargestellt wurde.⁷⁹ Der Unterschied beider Kernmoleküle besteht darin, dass **7** im Gegensatz zu **1** nur eine Methylesterfunktion trägt und somit eine größere Lipophilie im Molekül sichergestellt ist. Durch alternierende

Umsetzung von Methylacrylat (**4**) und Ethylendiamin (**2**) erhält man **9** als ein hellbraunes Öl in nahezu quantitativer Ausbeute.

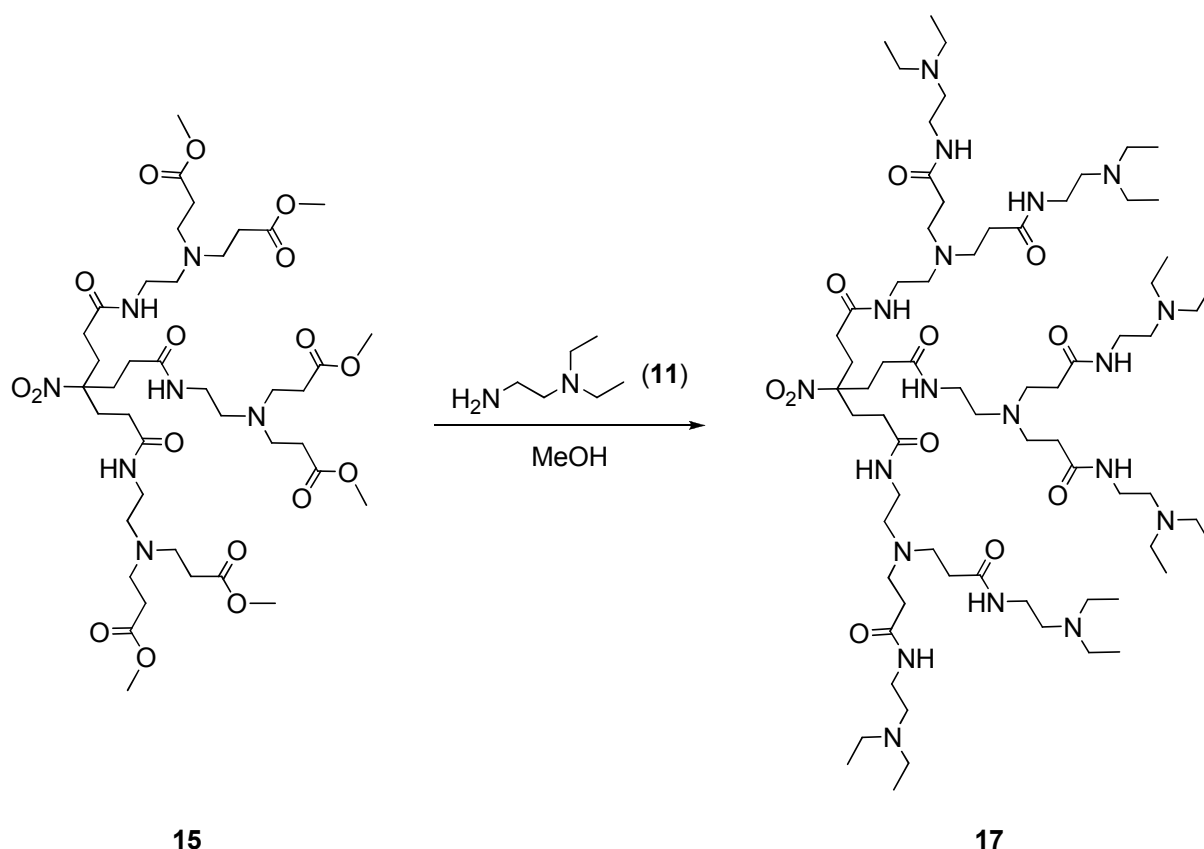


Weiterhin wurde Verbindung **10** als dreifachverzweigender Kern verwendet. Die Synthese wurde bereits von G. R. Newkome beschrieben.⁸⁰ Die Nitrofunktionalität wurde zunächst bei allen Synthesen erhalten und erst im letzten Schritt zum Amin reduziert, was eine weitere Umsetzung ermöglicht.

Um Verbindung **10** zu erhalten, setzt man Nitromethan mit Methylacrylat, gelöst in DME, in Gegenwart von TritonB (Benzyltrimethylammonium) um. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man das Michael-Additions-Produkt in sehr guter Ausbeute. Verbindung **10** wurde mit dem 40-fachen Überschuss an Ethylendiamin (**2**) bzw. 2-Diethylaminoethylamin (**11**) umgesetzt. Man erhält so die entsprechenden Amide (**12**, **13**) als ölige Flüssigkeiten in nahezu quantitativer Ausbeute.



Das aminfunktionalisierte Molekül (**12**) kann nun mit einem entsprechenden Acrylat (**4**, **14**) weiter umgesetzt werden. Ein Überschuss der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung und eine Reaktionsdauer von 5 Tagen bei 25 °C sind notwendig, damit eine vollständige Umsetzung garantiert und eine Polymerisation des Acrylates verhindert werden kann. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acrylates erhält man in quantitativer Ausbeute die entsprechenden Verbindungen **15** und **16** als hochviskose hellbraune Öle.



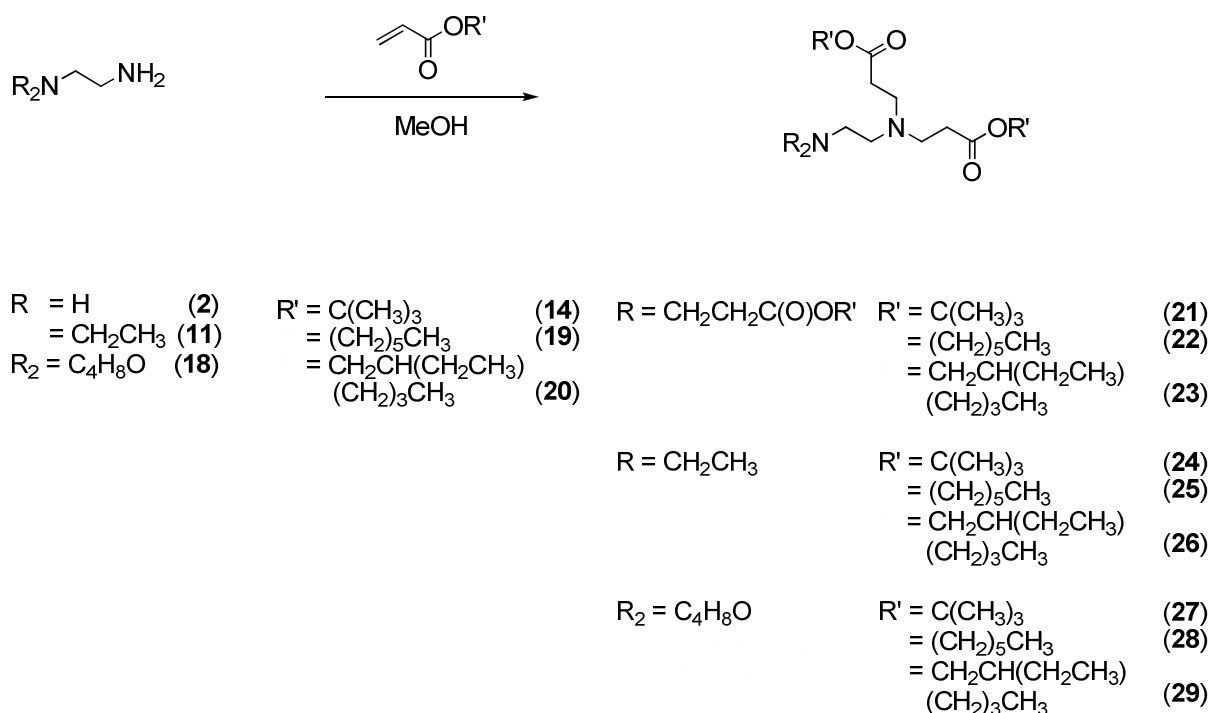
Trotz der hohen Viskosität von **15** wurde die Umsetzung mit 2-Diethylaminoethylamin (**11**) durchgeführt, um Molekül **17** zu erhalten, welches sechs flexible „Arme“ besitzt und so in der Lage ist Metall-Ionen chelatartig zu binden. Die Aufarbeitung von Verbindung **17** bereitete große Probleme, da es aufgrund der starken Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Molekül selbst durch mehrwöchiges Trocknen bei 10^{-2} mbar und einer Temperatur von 40 °C nicht möglich war, überschüssiges Amin vollständig zu entfernen. Aufgrund dessen war eine weitere Umsetzung, wie die Reduktion zum Amin nicht durchführbar.

Die bis dahin dargestellten Moleküle weisen eine ungenügende Lipophilie für den Einsatz in der ISE auf. Ein weiteres Problem dieser Moleküle ist die Ausbildung von intra- bzw.

intermolekularen Wasserstoffbindungen, die eine weitere Umsetzung bzw. Aufarbeitung erschweren. Aus diesen Gründen wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Eine vielversprechende Alternative bestand in der Synthese von kleineren, niederviskosen, lipophilen und dennoch koordinationsfähigen Molekülen.

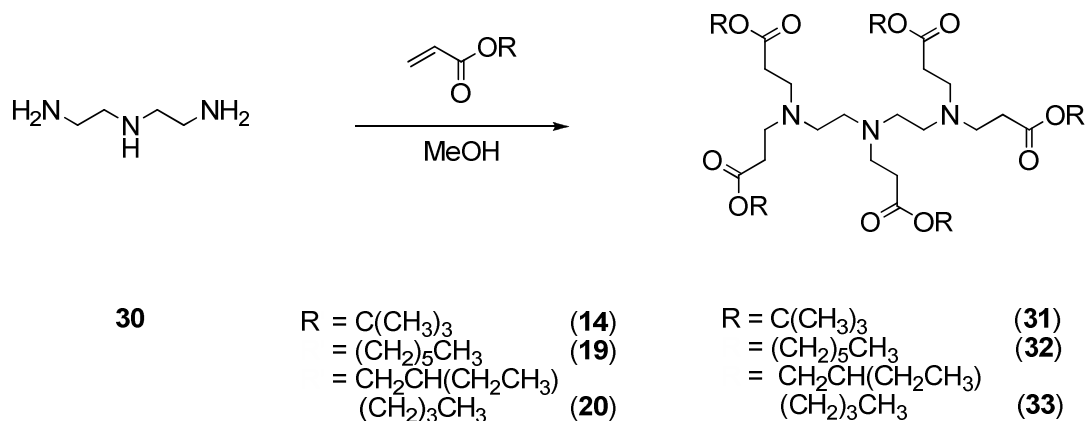
4.1.2. Ionophore basierend auf Ester-Bausteinen (21 – 47)

Der Unterschied dieser Systeme besteht im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten darin, dass die Moleküle peripher ausschließlich Esterfunktionalitäten aufweisen. Als Grund ist die gewünschte Simplizität in der Synthese der Moleküle zu nennen und die Vermeidung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die sich negativ auf die Verwendung als Ionophor auswirken, indem sie freie Koordinationsstellen blockieren. Des Weiteren tragen die verwendeten Edukte bereits ein genügend große Anzahl an Stickstoffatomen, um Metall-Ionen, insbesondere Cu^{2+} , komplexieren zu können.

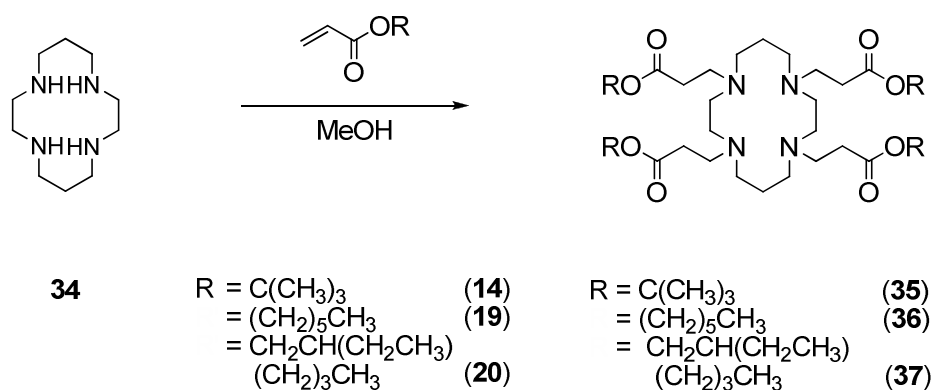


Eingangs wurden Kernbausteine gewählt, die zwei Stickstoffdonoren besitzen. Dazu zählen Ethylendiamin (**2**), 2-Diethylaminoethylamin (**11**) sowie 4-(2-Aminoethyl)morpholin (**18**). Es erfolgt eine erschöpfende Michael-Addition mit verschiedenen Acrylaten (**14**, **19**, **20**) unter den oben genannten Bedingungen (**Abschnitt 4.1.1.**). Die Ausbeute der erhaltenen flüssigen

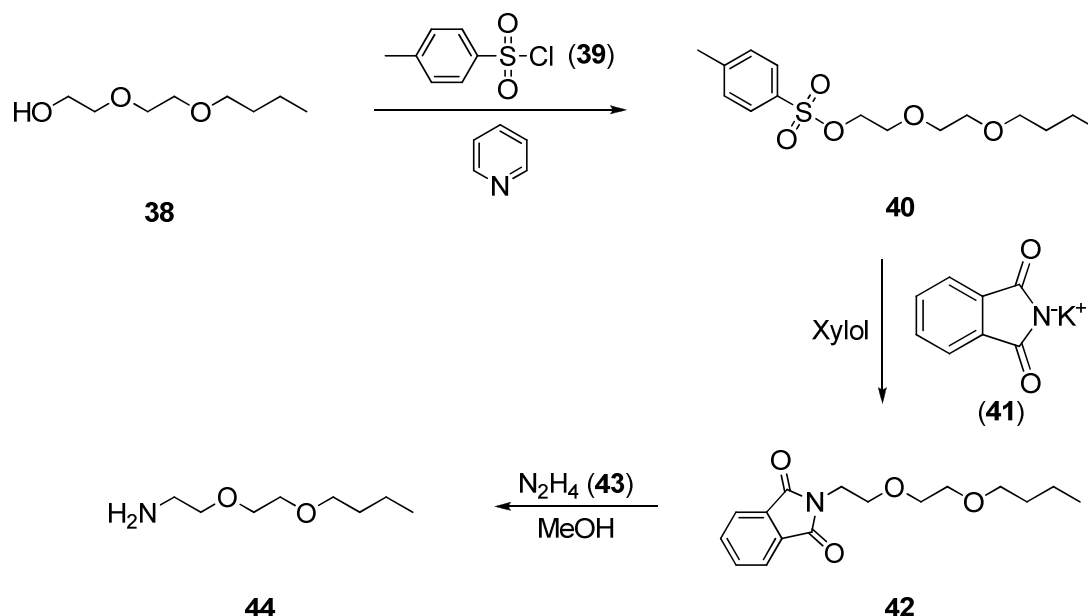
Moleküle (**21** – **29**) war stets quantitativ. Man erhält auf diesem Weg drei unterschiedliche Systeme, deren Koordinationsverhalten in Abhängigkeit der verschiedenen Reste R später gut vergleichbar sein sollte.



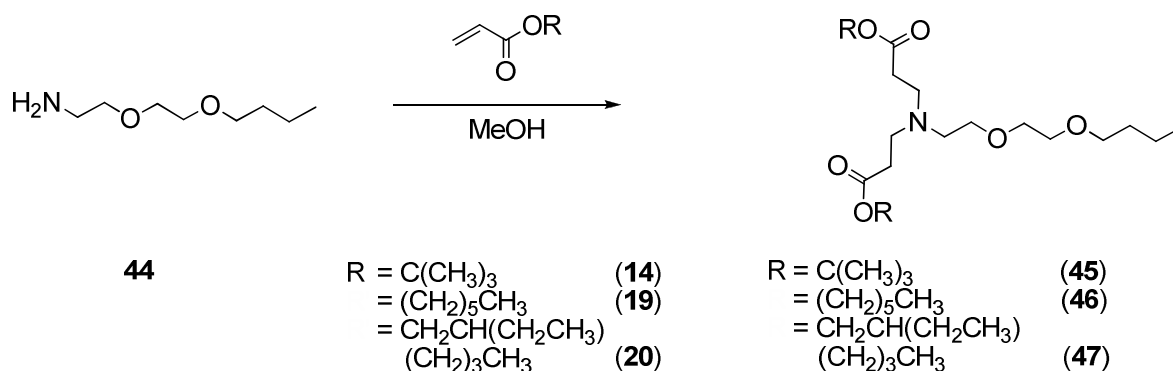
Im Anschluss daran wurde Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) als Kernbaustein verwendet. Es besitzt drei Stickstoffatome und sollte besonders gute Koordinationseigenschaften aufweisen. Auch hier erfolgt eine Michael-Addition, und man erhält nach entsprechender Aufarbeitung **31** – **33** als nahezu farblose Flüssigkeiten in quantitativer Ausbeute.



Einen weiteren vielversprechenden Kernbaustein mit vier Stickstoffdonoren stellt das cyclische 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (**34**) dar. Hier erfolgte die Umsetzung analog den bereits beschriebenen Syntheseweg, und man erhält die drei Tetraazaprodukte (**35** – **37**) als hellbraune ölige Flüssigkeiten in ebenfalls quantitativer Ausbeute.



Einen vollkommen anderen Ansatz, in Bezug auf die bisherigen Reaktionen, stellt die Synthese eines Ethylenglykolamines (**44**) dar. Die leicht erhöhte Hydrophilie wird in Kauf genommen, da **44** zwei zusätzliche Koordinationsstellen an den Sauerstoffatomen bietet. Die Darstellung geschieht über eine Gabrielsynthese und basiert auf der von Serratos beschriebenen Syntheseroute.⁸¹ Dabei geht man vom 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (**38**) aus und setzt dieses mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (**39**) in Gegenwart von Pyridin um. Nach entsprechender Aufarbeitung erfolgt eine weitere Umsetzung mit Kaliumphthalimid (**41**), wobei es zur Ausbildung der N-Alkylphthalimid-Spezies (**42**) kommt, welche durch Umsetzung mit Hydrazin (**43**) in das gewünschte primäre Amin (**44**) und Phthalhydrazid gespalten wird.



Durch eine erschöpfende Michael-Addition mit den drei Acrylaten (**14**, **19**, **20**) wird das Amin **44** weiter umgesetzt, dabei erhält man stets nahezu farblose ölige Flüssigkeiten (**45** – **47**) in quantitativer Ausbeute.

4.2. Charakterisierung

Alle Verbindungen wurden mittels EA, FT-IR-Spektroskopie sowie ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch bzw. ESI-TOF-massenspektrometrisch untersucht. Alle neu synthetisierten Substanzen in dieser Verbindungsklasse stellen ölige Flüssigkeiten bzw. hochviskose Öle dar. Durch die sich wiederholenden nahezu gleichartigen Struktureinheiten besitzen die in dieser Arbeit dargestellten Moleküle im Vergleich untereinander sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften.

Die Bestimmung der exakten Zusammensetzung mittels Elementaranalyse ist in der Regel die am besten geeignete Methode. Durch die flüssige bis zähflüssige Konsistenz der Verbindungen kommt es bei der Einwaage und dem Verschluss der Kapseln vermehrt zu Stickstoffeinschlüssen aus der Luft, wodurch die elementare Zusammensetzung einer Verbindung verfälscht wird und dies in der Mehrzahl der Messungen zu einem erhöhten Stickstoffanteil in der Probe führt. Demzufolge liegen die gefundenen Kohlenstoffanteile niedriger als erwartet.

Die IR-Spektren der Verbindungen **3** – **17** weisen nur sehr wenige charakteristische Banden auf, wie z. B. die Amid- bzw. Esterschwingungen. Die so genannte Amid I-Bande ist sehr stark ausgeprägt und entspricht der NCO-Schwingung für ein wasserstoffverbrücktes Amid bei 1650 cm^{-1} ; dieser Wert ist konform mit Literaturwerten.⁸² Die zweite charakteristische Amid-Bande für wasserstoffverbrückte Moleküle wird als Amid II beschrieben und ist als stark ausgeprägte Bande bei 1550 cm^{-1} zu finden. Dieser Wert ist für sekundäre Amide in der Literatur beschrieben.⁸² Für die C(O)O-Einheit der Moleküle **5**, **7**, **9**, **10**, **15** und **16** findet man ebenfalls eine starke Valenzschwingungsbande im Bereich von 1735 cm^{-1} . Diese ist für die Kontrolle des vollständigen Ablaufes der Amidierung mit Aminen von großem analytischen Wert, da ihr Fehlen die Vollständigkeit der Umsetzung anzeigt. Die Moleküle, die eine NH_2 -Funktionalität (**3**, **8**, **12**) aufweisen, zeigen eine intensive und breite Bande bei 3285 cm^{-1} . Diese verschwindet ebenfalls nach einer vollständigen Michael-Addition mit einem Acrylat, und es kommt die vorher überlagerte NH-Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen (3320 cm^{-1}) zum Vorschein. Die NO_2 -funktionalisierten Verbindungen **12** – **17** weisen eine starke Valenzbande der N-O-Schwingung um 1535 bis 1540 cm^{-1} auf.

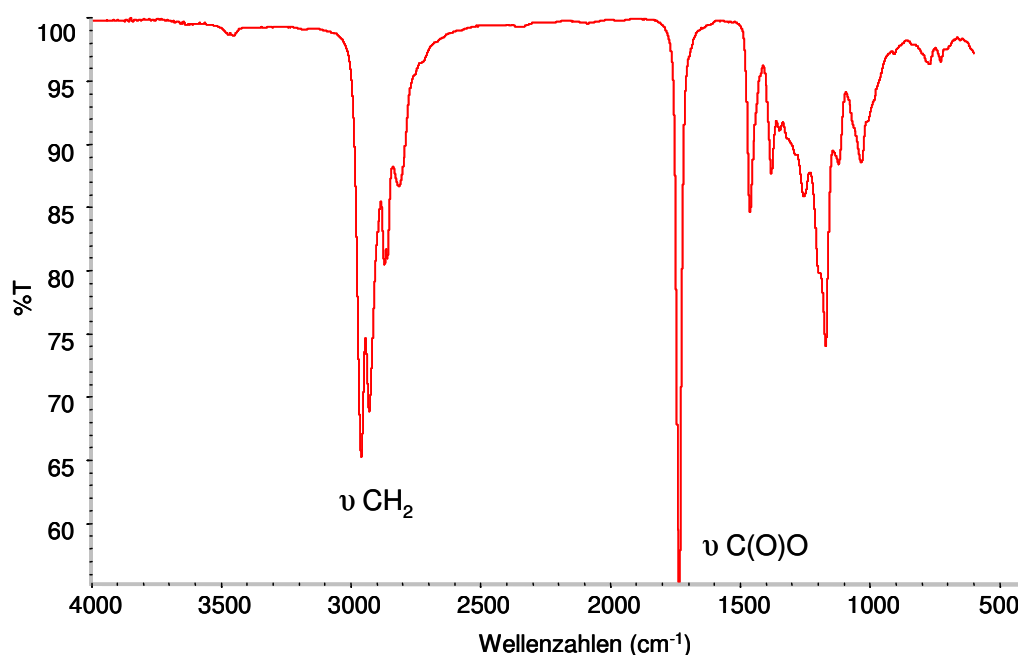


Abb. 20: IR-Spektrum von Verbindung **26**, gemessen als Film zwischen zwei NaCl-Platten.

Die Moleküle **21** – **47** weisen als einzige charakteristische Bande lediglich eine scharfe und sehr intensive C(O)O-Bande bei einer Wellenzahl von 1730 – 1740 cm^{-1} auf. Stellvertretend ist in **Abb. 20** das vollständige IR-Spektrum von Verbindung **26** dargestellt. Es fällt die oben beschriebene scharfe C(O)O-Bande auf, die sich bei einer Wellenzahl von 1737 cm^{-1} befindet. Die Banden im Bereich von 2800 – 3000 cm^{-1} ordnet man den CH_2 -Valenzschwingungen zu, bei denen es sich sowohl um die symmetrischen als auch um die antisymmetrischen Valenzschwingungen handelt. Da sie ausnahmslos in jedem organischen Molekül, welches über Methylenheiten verfügt, vorhanden sind, sind sie nicht charakteristisch für diese Verbindungsklasse. Die Zuordnung der einzelnen Banden unterhalb von 1500 cm^{-1} ist durch den Bandenreichtum erschwert, der in der Vielzahl der Schwingungsformen eines Moleküls begründet liegt. Dieser Bereich wird gemeinhin als Fingerprint-Bereich bezeichnet, er ist wie ein Fingerabdruck einzigartig für jedes Molekül.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie ist aufgrund ihres relativ hohen Informationsgehalt der Spektren im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden ein gut geeignetes Verfahren zur Bestimmung der Reinheit der neu dargestellten Verbindungen. Probleme bereiten jedoch die Überlagerungen der Vielzahl von aliphatischen Methylengruppen, wodurch eine Multiplettanalyse nicht immer möglich war. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte durch den Vergleich von bereits literaturbekannten Verbindungen und den Molekülen

untereinander. Charakteristisch für die Moleküle **3** – **17** ist das etwas tieffeldverschobene Signal bei 3.2 ppm, welches den beiden Protonen der Methylenereinheit zugeordnet werden kann, die direkt an das Stickstoffatom der NHC(O)-Einheit gebunden ist. Ebenso signifikant für diese Moleküle ist das Amid-Signal (NHC(O)) mit einer chemischen Verschiebung von etwa 7 ppm. Die Lage ist dabei abhängig von der Konzentration der Lösung, da es zu intermolekularen Wechselwirkungen kommt.

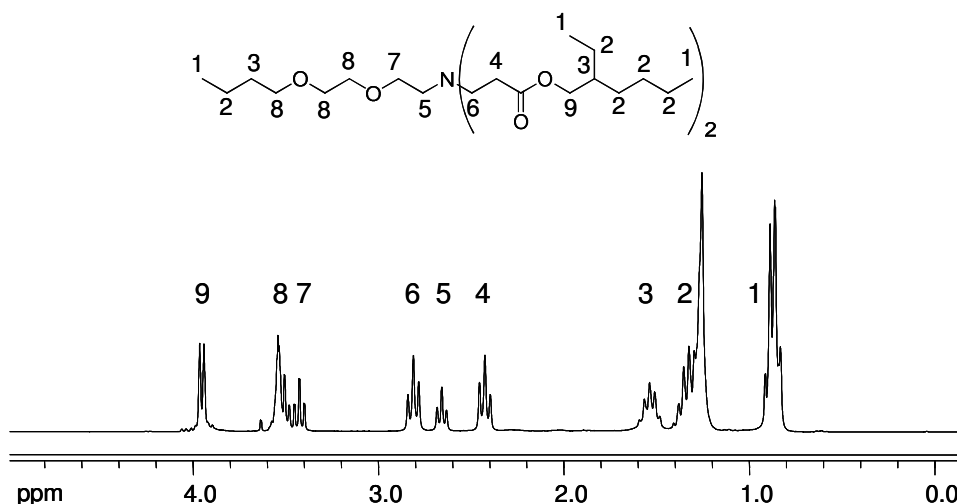


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von **47** in CDCl_3 .

Bei den Molekülen **21** – **47** ist die Einheit $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$ besonders charakteristisch. Aufgrund der Separation der 4 Protonen kommt es zu einer Triplettaufspaltung im Spektrum. In **Abb. 21** ist exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **47** gezeigt. Man erkennt das Multiplettsignal für die drei verschiedenen Methylgruppen (1). Ebenso beobachtet man ein breites Multiplett bei 1.2 – 1.4 ppm, welches durch eine Überlagerung von verschiedenen Methylenereinheiten zustande kommt (2). Das Triplettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 2.4 ppm kann zweifelsfrei den Protonen der Methylenereinheit in α -Position zum Carbonylkohlenstoff (4) zugeordnet werden. Die benachbarten Protonen (6) sind etwas weiter zu tiefem Feld hin verschoben und liegen bei 2.8 ppm. Diese Triplet-Signale liegen bei allen Ionophoren **21** – **47** vor und sind auch in den Spektren der Moleküle **3** – **17** vorhanden, werden aber aufgrund der Überlagerung der Vielzahl von Methylengruppen nicht separiert beobachtet. Ebenso charakteristisch für die esterfunktionalisierten Moleküle ist das Multiplett bei etwa 4 ppm. Es befindet sich in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom der Esterfunktion. Trotz der teilweisen Überlagerung der einzelnen Signale im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich die vorgeschlagene Struktur der Ionophore gut überprüfen.

Eine noch bessere Methode für die Überprüfung der Molekülstruktur ist die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, da die einzelnen Signale separiert voneinander vorliegen. Bedingt durch die gute Löslichkeit der Ionophore in CDCl_3 konnten konzentrierte Proben hergestellt werden und somit ohne großen Aufwand $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Die ^{13}C -Kerne besitzen je nach Position im Molekül eine charakteristische chemische Verschiebung. Eine Zuordnung ist meist auf Grund von Vergleichen mit literaturbekannten Verbindungen bzw. durch die Intensitäten im Spektrum in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Kerne im Molekül möglich. Vereinzelt mussten $H\{C\}$ -*gs*-*HMQC*-NMR-Spektren (gradient selected heteronuclear multiple quantum correlation) aufgenommen werden, um eine sichere Zuordnung treffen zu können. Auch hier kommt es aufgrund der Ähnlichkeiten der einzelnen Moleküle zu keinen nennenswerten Unterschieden in der chemischen Verschiebung der einzelnen Kohlenstoffatome untereinander.

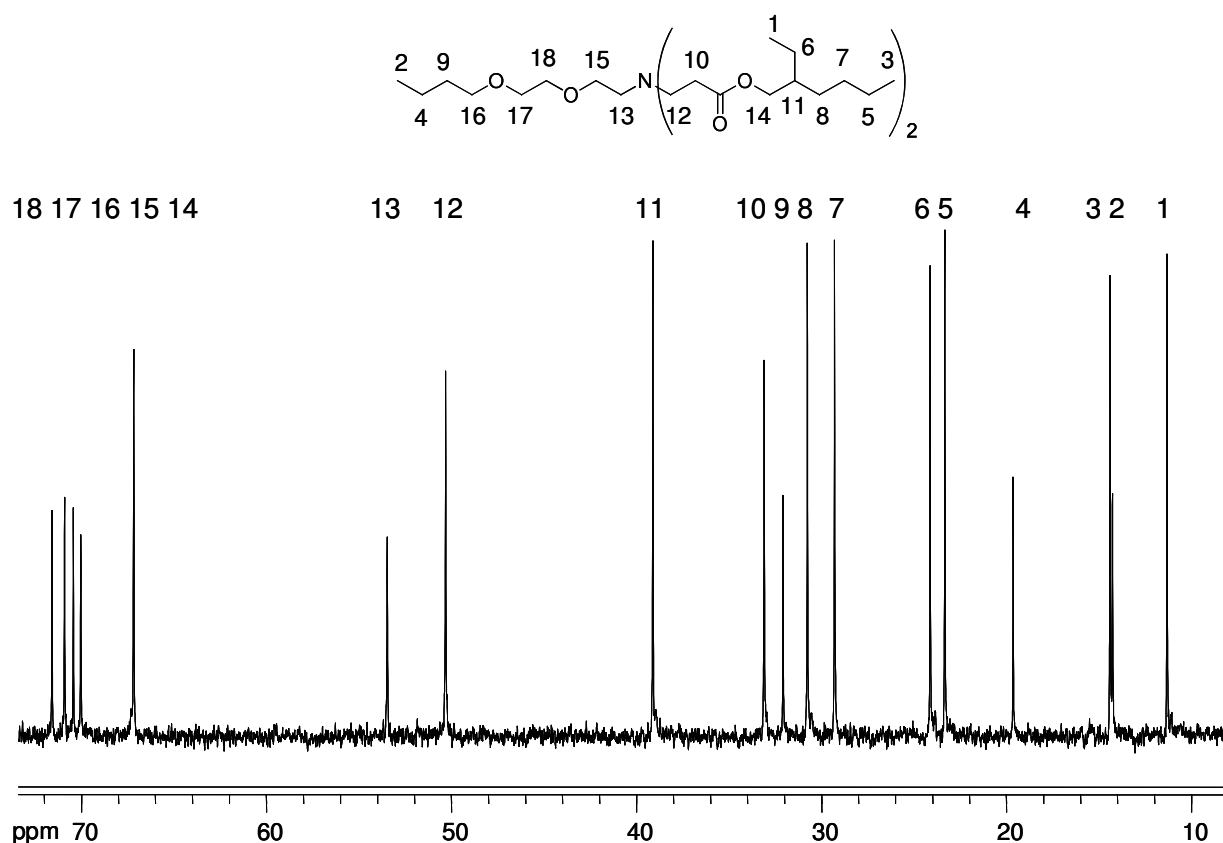


Abb. 22: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **47** in CDCl_3 .

Um die Separation der einzelnen Signale der Kohlenstoffatome mit chemisch sehr ähnlicher Umgebung zu zeigen, wird das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Molekül **47** herangezogen. Es wurde bereits das ^1H -NMR-Spektrum von **47** gezeigt (**Abb. 21**). Sehr charakteristisch für die

amid- bzw. esterfunktionalisierten Ionophore ist der Carbonylkohlenstoff bei 171 – 173 ppm. Dabei ist das Amid-Carbonylkohlenstoffatom im Vergleich zu dem Kohlenstoffatom im Ester stets bei minimal höherem Feld zu finden. Dieses Ergebnis ist konform mit Literaturwerten.⁸³ Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **47** weist die charakteristischen Signale für die ^{13}C -Kerne der Methyl- bzw. Methylenheiten auf (**Abb. 22**). Ein Signal von großer Bedeutung befindet sich bei 33 ppm. Es gehört zu dem Kohlenstoffatom, welches in direkter Nachbarschaft zum Carbonylkohlenstoff steht. Die Kohlenstoffatome, die an den tertiären Stickstoff gebunden sind, erscheinen im NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von etwa 50 ppm. Ebenso charakteristisch ist das Signal bei etwa 66 ppm. Es kann dem Kohlenstoff zu geordnet werden, der direkt am Sauerstoff der Estergruppe gebunden ist. Wohingegen die Moleküle **3–17**, die eine Amidfunktion tragen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 41 ppm aufweisen. Es wird dem Kohlenstoffatom zugeordnet, das in direkter Nachbarschaft zu der NH-Funktionalität steht.

Ein nicht zu vernachlässigendes Signal befindet sich bei den Aminen (**2, 3, 8, 11, 12, 18, 30** und **44**) bei etwa 42 ppm, es handelt sich dabei um das Kohlenstoffatom, welches in direkter Nachbarschaft zum Aminrest steht. Dieses ist für die Kontrolle des vollständigen Ablauf der Reaktion von analytischem Wert, da ein Fehlen des Signals die Vollständigkeit der Umsetzung anzeigt.

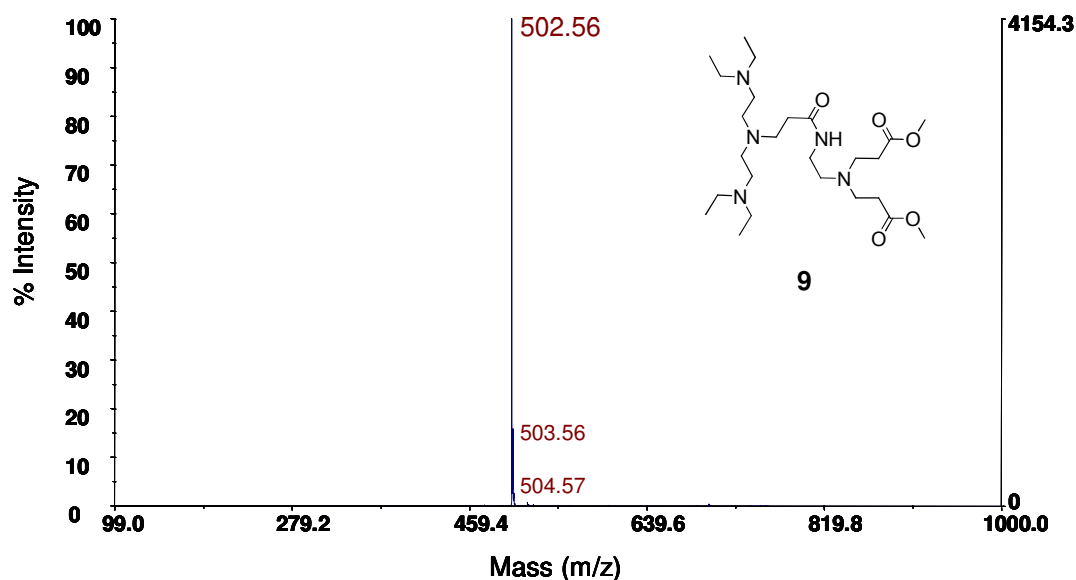


Abb. 23: ESI-TOF-Massenspektrum von Verbindung **9** mit dem protonierten Molpeak bei 502.56 m/z.

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Ionophore stellt die Massenspektrometrie dar. Insbesondere die ESI-TOF-Massenspektrometrie ist als schonende Methode bekannt. Da es möglich ist, die Substanzen unzersetzt in die Gasphase zu bringen. Damit ist sie für die Untersuchung dieser Moleküle gut geeignet,

Bei Molekülen, die eine Molmasse bis 600 g/mol aufweisen, findet man im ESI-TOF-Massenspektrum in den meisten Fällen nur den protonierten Molpeak der entsprechenden Verbindung. Exemplarisch ist das Massenspektrum von Verbindung **9** dargestellt (**Abb. 23**). In diesem Fall findet man nur einen Peak, welcher dem Molpeak entspricht. Das spricht für eine große Reinheit der Substanz. Die gefundene Isotopenverteilung des Molpeaks stimmt mit den berechneten Werten überein.

Bei den Molekülen mit einer Molmasse von mehr als 600 g/mol ist eine höhere Ionisierungsenergie notwendig, um das Molekül in die Gasphase zu überführen, was letztlich zur Fragmentbildung führt. Diese Fragmente können zwar zweifelsfrei zugeordnet werden, jedoch kann keine Aussage mehr über die Reinheit der Verbindung getroffen werden, da es nicht ersichtlich ist, ob die Fragmentierung ein Resultat der hohen Ionisierungsenergie oder einer von vorn herein existierenden Fehlstelle im Molekül ist.

In den folgenden zwei Abschnitten sind die Lipophilie (**4.3.**) sowie die Charakterisierung mittels der UV/Vis-Spektroskopie (**4.4.**) der neu dargestellten Verbindungen **3 – 47** diskutiert.

4.3. Lipophilie

Die Lipophilie eines Membranbestandteils ist ein Indikator für seinen Verteilungskoeffizienten zwischen der Membran und der wässrigen Lösung. Um eine zuverlässige und haltbare Membran zu erhalten, müssen die einzelnen Komponenten eine hohe Lipophilie besitzen um einen kontinuierlichen Verlust durch so genanntes Auswaschen zu verhindern, da es sonst zu signifikanten Änderungen des Potentials in der Elektrode kommt.

Die limitierenden Faktoren für neutrale Carrier-Sensoren sind hauptsächlich zwei Prozesse:

- Der erste ist das Auswaschen der Carriermoleküle aus der Membran auf Grund der zu geringen Lipophilie dieser Moleküle. Infolgedessen kommt es zu einer kritischen Ionophor-Konzentration und einer signifikanten Änderung des Potentials.
- Der zweite Prozess ist die Extraktion des Weichmachers aus der Membran, was dazu führt, dass die Beweglichkeit der Ionophore eingeschränkt wird und es im Extremfall dahin gehen kann, dass ein Ladungstransport unmöglich wird.

Um eine repräsentative und standardisierte Bestimmung der Lipophilie der Membrankomponenten (Ionophor, Weichmacher) zu bekommen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bei dem Versuchsaufbau von Hansch aus den 70er Jahren geht man von einem Zweiphasengemisch bestehend aus 1-Oktanol als unpolare Phase und Wasser als polare Phase aus und extrahiert die zu untersuchende Substanz. Im Anschluss daran bestimmt man deren Verteilung.⁸⁴ Der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten P dient als Maß für die Lipophilie. Dinten entwickelte in den frühen 90er Jahren eine Methode um die Lipophilie mittels Umkehrphasen-Dünnschichtchromatographie (reverse phase TLC – thin layer chromatography) zu bestimmen.⁸⁵

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Lipophilie ist die theoretische Bestimmung. Man erstellt zunächst in ChemDraw oder einem vergleichbaren Programm den SMILES-Code der entsprechenden Verbindung und gibt ihn im Online-Programm „molinspiration“ ein.⁸⁶

Alle hier aufgezeigten Methoden sind zuverlässig, denn sie liefern Werte, die im gleichen Größenbereich liegen, was in **Tab. 1** am Beispiel der Weichmacher NPOE und BOS sowie dem Magnesium-Ionophor ETH 1117 (**Abb. 24**) gezeigt wird. Die Werte für $\log P_{\text{Hansch}}$ und $\log P_{\text{TLC}}$ sind der Literatur entnommen,⁸⁵ wohingegen $\log P_{\text{mol}}$ auf die theoretische Berechnung zurückzuführen ist. Alle Werte liegen im Toleranzbereich, da es bei dem Lipophilie-Wert auf Tendenzen ankommt und nicht auf den exakten Wert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle $\log P$ -Werte theoretisch bestimmt.

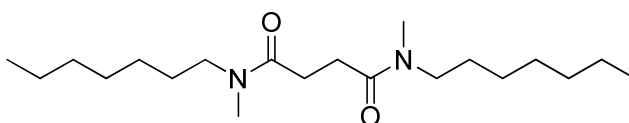


Abb. 24: Struktur von ETH 1117.

Tab. 1: Vergleich der logP-Werte von ausgewählten Verbindungen.

Verbindung ^{a)}	logP _{Hansch}	logP _{TLC}	logP _{mol}
NPOE	5.9	5.6	5.4
BOS	10.2	10.1	8.9
ETH 1117	6.1	5.8	5.5

^{a)} NPOE - o-Nitrophenyloctylether, BOS - Bis(2-ethylhexyl)sebacat, ETH 1117 – **Abb. 24**.

Ein Lipophilie-Wert von 5 bis 10 ist für den Einsatz in der ISE in wässrigen Systemen ausreichend.⁸⁵ Zu hohe Lipophilie-Werte können sich negativ auf das Verhalten des Carriers in der Membran auswirken. Durch die dann meist sehr langen Alkylketten ist die Beweglichkeit in der Membran eingeschränkt und somit findet nur noch ein verringerter Ladungstransport statt. Was zur Folge hat, dass die Zunahme des Potentials in Abhängigkeit der Konzentration nicht mehr dem Nernstanstieg entspricht.

Die logP-Werte der Verbindungen **3 – 17** liegen alle weit unter dem für den Einsatz in der ISE erforderlichen Wert. Zum Teil befinden sich die Werte sogar im hydrophilen Bereich, das heißt der Verteilungskoeffizient ist negativ, was in **Tab. 2** ersichtlich ist.

Tab. 2: Übersicht der berechneten logP-Werte für die Verbindungen **3 – 17**.

Molekül	logP-Wert	Molekül	logP-Wert
3	-2.5	12	-4.4
5	-0.8	13	1.4
7	1.7	15	-1.9
8	0.1	16	5.2
9	0.9	17	0.1

In **Tab. 3** sind die Verbindungen **21 – 47** mit ihrem logP-Wert aufgezeigt. Sie weisen deutlich bessere Lipophilie-Werte als **3 – 17** auf und wurden später intensiv zuerst auf mögliches Selektivitätsverhalten mittels UV/Vis-Spektroskopie und im Anschluss daran auf den Einsatz in der ISE untersucht.

Man erkennt deutlich den Einfluss der Endgruppen am Ester. So verdoppelt sich der Lipophilie-Wert nahezu, wenn man statt eines *tert*-Butylrestes einen Hexylrest in das Molekül einführt. Eine weitere Zunahme um 0.6 bis 1.5 ist durch Einführung von zwei weiteren Kohlenstoffatomen zu beobachten (2-Ethylhexylrest). Generell lässt sich der Verteilungskoeffizient nicht ohne Hilfsmittel vorhersagen, aber man kann durch Einführen von unpolaren Gruppen eine Erhöhung der Lipophilie prognostizieren.

Tab. 3: Übersicht der berechneten logP-Werte für die Verbindungen **21 – 47**.

periphere Einheit Grundbaustein	<i>tert</i> - Butylacrylat	Hexylacrylat	2-Ethylhexyl- acrylat
Ethylendiamin (2)	4.4 (21)	8.9 (22)	9.7 (23)
2-Diethylaminoethylamin (11)	3.1 (24)	5.7 (25)	7.2 (26)
4-(2-Aminoethyl)morpholin (18)	2.2 (27)	4.8 (28)	6.3 (29)
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (34)	4.9 (35)	9.1 (36)	9.8 (37)
Bis-(2-aminoethyl)amin (30)	5.5 (31)	9.6 (32)	10.1 (33)
2-(2-Butoxyethoxy)ethenamin (44)	3.6 (45)	6.1 (46)	7.6 (47)

Wenn man sich **Tab. 3** anschaut, so müssten z. B. die Ionophore, die auf dem 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan beruhen (**36**, **37**), nahezu perfekte Ionophore darstellen. Sie besitzen eine sehr hohe Lipophilie und vier koordinationsfähige Stickstoffatome. Dass man dennoch nicht allein anhand des Verteilungskoeffizienten urteilen kann soll in den **Abschnitten 4.4.** und **4.5.** näher diskutiert werden.

Der zweite limitierende Faktor beruht auf der Lipophilie des Weichmachers, der mit 60 % den Hauptbestandteil der Membran ausmacht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Weichmacher mit unterschiedlichen Lipophiliewerten (DBP, $\log P_{\text{mol}}$: 4.4; NPOE, $\log P_{\text{mol}}$: 5.4; DIDA, $\log P_{\text{mol}}$: 8.6; BOS, $\log P_{\text{mol}}$: 8.9) verwendet. Die Spanne des Verteilungskoeffizienten reicht von 4 bis zu einem Wert von 9. Wie oben schon erwähnt, ist ein Lipophilie-Wert von 5 notwendig, um ein Auswaschen aus der Membran zu verhindern. DBP wurde trotz des relativ geringen Lipophilie-Wertes als Weichmacher verwendet, da es zu zeigen galt, dass das Potential vom Weichmacher abhängig ist. Membranen, die diesen Weichmacher enthielten, waren selten gut und niemals langzeitstabil. Die Membranen wurden bereits nach ein paar Tagen sehr spröde, was zu Rissen führte, so dass die Messungen oft wiederholt werden mussten. NPOE als Weichmacher liegt genau im Grenzbereich der benötigten Lipophilie. Er wird sehr oft in der Literatur als Weichmacher verwendet.⁴⁷ Der Anstieg des Potentials der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen verringerte sich innerhalb einer Woche um 6 mV/Dekade (siehe Verbindung **33**, **37**, **47**). Dieser Weichmacher ist somit ebenfalls ungeeignet. und ist somit als geeignete Elektrode unbrauchbar. Die besten Resultate erzielten die beiden Weichmacher DIDA und BOS. Hier war nach 30 Tagen kein merklicher Abfall der Potentialdifferenz bzw. nachlassende Elastizität der Membran zu beobachten.

Der Lipophilie-Wert ist ein wichtiges Kriterium, bei der Auswahl des geeigneten Ionophores. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist das Koordinationsverhalten (Selektivität) der potentiellen Ionophore gegenüber den zu detektierenden Metall-Ionen.

4.4. UV/Vis-Spektroskopie

Im folgenden Kapitel soll das Koordinationsverhalten der Moleküle **21** – **47**, die als Ionophore bezüglich ihres logP-Wertes in Betracht kommen, mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und anschließend diskutiert werden. Es wurden die Spektren in einem Bereich von 190 – 750 nm aufgenommen; intensiv wird nur der Bereich von 240 – 340 nm betrachtet, so dass in diesen Fällen nur von UV-Spektren gesprochen wird.

Dabei wurden zunächst Maßlösungen von den Ionophoren und den Metallnitraten (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) in frisch destilliertem THF mit einer Konzentration von 10^{-3} M hergestellt. Nitrat wurde als Gegenion aus mehreren Gründen ausgewählt. Zum einen zeigt es bei der UV-Spektroskopie keine Absorption im zu untersuchenden Bereich von 240 – 340 nm und zum anderen hat es sich in der Literatur bei den potentio-metrischen Messungen etabliert.^{6,87} Des Weiteren kann mit der Verwendung von Nitrat sichergestellt werden, dass es zu keinen Wechselwirkungen zwischen Ionophor und Gegenion kommt. Die Metallionen wurden so gewählt, wie sie auch in der Literatur Verwendung finden, um später bei den ionenselektiven Messungen Vergleiche anstellen zu können.^{5,6}

Zu Beginn wurden die UV/Vis-Spektren der Metallsalze aufgenommen, zum einen, um sie mit den komplexierten Metallsalzen zu vergleichen und zum anderen um Aussagen zu treffen, ob die Änderung der Wellenlänge der zu untersuchenden Bande aufgrund von Überlagerungen oder tatsächlich erfolgter Komplexion zurückzuführen ist.

Die Durchführung der Messung erfolgte immer in analoger Weise. Zuerst wurden die UV/Vis-Spektren der freien Ionophore **21** – **47** aufgenommen und anschließend eine exakt definierte Menge der Metallsalzlösung in die Küvetten gegeben, so dass stets die gleiche Menge von Kationen in der Ionophorenlösung vorhanden war, um exakt die gleiche Konzentration zu erreichen. Man erhält auf diese Weise 13 UV/Vis-Spektren pro Ionophor.

Da es aufgrund der Analogie untereinander nicht notwendig ist, auf alle Spektren einzugehen, stehen fast ausschließlich die UV-Spektren der Ionophore und der kupfer- sowie bleihaltigen Komplexe im Zentrum der Betrachtung. Die Kupfer-Komplexe zeigen bei allen Spektren im Vergleich zu den anderen Metallsalzen die höchste Absorption. Die Blei-Komplexe sind von Interesse, da es eine große Konkurrenz im bevorzugten Koordinationsverhalten der Ionophore **21** – **47** zwischen Blei und Kupfer gibt. Auf dieses Problem wurde schon im Kenntnisstand in **Abschnitt 2.3.2.** hingewiesen und soll im noch folgenden **Abschnitt 4.5.** noch intensiver diskutiert werden.

Betrachtet man zunächst die UV-Spektren der freien Metallsalze so ist bei den Kupferionen eine intensive Absorption bei 293 nm sichtbar. Die anderen Metallsalze zeigen hingegen, wie zu erwarten, keine Absorption im Bereich von 240 – 340 nm. Die UV/Vis-Spektren der Ionophore **21** – **47** weisen eine intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande in der Region von etwa 230 nm und eine schwache bis kaum sichtbare Bande bei 285 nm auf. Dieser Übergang wird aufgrund der Beteiligung der freien Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff als $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bezeichnet. Typische ϵ -Werte für diese Übergänge liegen bei 10 – 100 L·mol⁻¹·cm⁻¹.^{83,88} Der Grund für die geringe Intensität liegt darin, dass die Elektronenübergänge zwischen den lokalisierten n-Zuständen und den delokalisierten π^* -Zuständen symmetrieverboten sind.

Zunächst werden die UV-Spektren der Verbindungen **21** – **23** und **31** – **33**, die Ethylendiamin (**2**) bzw. Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) als Kernbaustein aufweisen, intensiver diskutiert. Es soll gezeigt werden, welchen Einfluss die Kettenlänge der Esterfunktion des entsprechenden Ionophores auf das Koordinationsverhalten der Metalle hat. In Anschluss daran erfolgt eine analytische Betrachtung der UV-Spektren der Moleküle **23**, **26**, **29**, **33**, **37** und **47**, die stets denselben Rest (2-Ethylhexyl-) an der Esterfunktion tragen, aber unterschiedliche Kerneinheiten besitzen.

Zu Beginn muss geklärt werden, ob die Absorption von **22+Cu** bei 285 nm durch einen Überlagerungseffekt der Einzelspektren hervorgerufen wird oder ob eine Komplexierung von Ionophor und Metallion stattgefunden hat. Dazu nimmt man die UV/Vis-Spektren des freien Kupfersalzes und des Ionophors **22** auf und addiert die Extinktionskoeffizienten. Das so erhaltene Spektrum (**22+Cu** (ber.)) wird mit dem Spektrum indem beide Verbindungen in gleicher Konzentration vorliegen (**22+Cu** (gem.)) verglichen. Bei Betrachtung der Spektren (**Abb. 25**) erkennt man deutlich einen Unterschied im Absorptionsverhalten, so dass man

schlussfolgern kann, dass eine Komplexierung stattgefunden hat und es sich nicht um einen Überlagerungseffekt handelt.

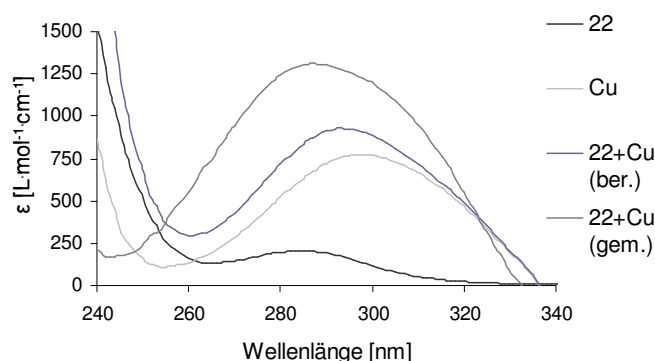


Abb. 25: UV-Spektrum von **22**, **Cu**, **22+Cu** (ber.) und **22+Cu** (gem.) in THF zur Klärung der stattgefundenen Komplexion; Konz.: 10^{-3} M, 25 °C.

Vergleicht man die Spektren von **Abb. 26** und **Abb. 27** miteinander so wird deutlich, dass mit der Zunahme des räumlichen Anspruches der Esterfunktion, vom *tert*-Butyl- (**21**) über den Hexyl- (**22**) bis hin zum 2-Ethylhexylrest (**23**), der Extinktionskoeffizient korreliert. Hierbei ist der Chelateffekt des Kernbausteines Ethylendiamin von großer Bedeutung. Angesichtes des Chelateffektes kommt es zu einer ungewöhnlichen Intensitätszunahme der Absorption. Normalerweise sind die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nur sehr schwach, bei den Ionophoren **21** – **23** steigt die Intensität überdurchschnittlich stark auf bis zum Fünffachen des erwarteten Wertes. Die vier benachbarten Carboxylatgruppen des Amins sind sehr beweglich und richten die freien Elektronenpaare des Carbonylsauerstoffes zum Kupfer hin aus, um eine koordinative Bindung einzugehen. Da sich ϵ proportional zum Übergangsdipolmoment verhält, kommt es zu einer Erhöhung der Extinktion. Das Dipolmoment ist ebenfalls von der sterischen Grundstruktur im Molekül abhängig. Aus diesem Grund nimmt die Differenz der Intensität der Bande bei 285 nm des freien Ionophores und des mit Kupferionen komplexierten Ionophores mit steigender Größe der Alkylgruppen ab.

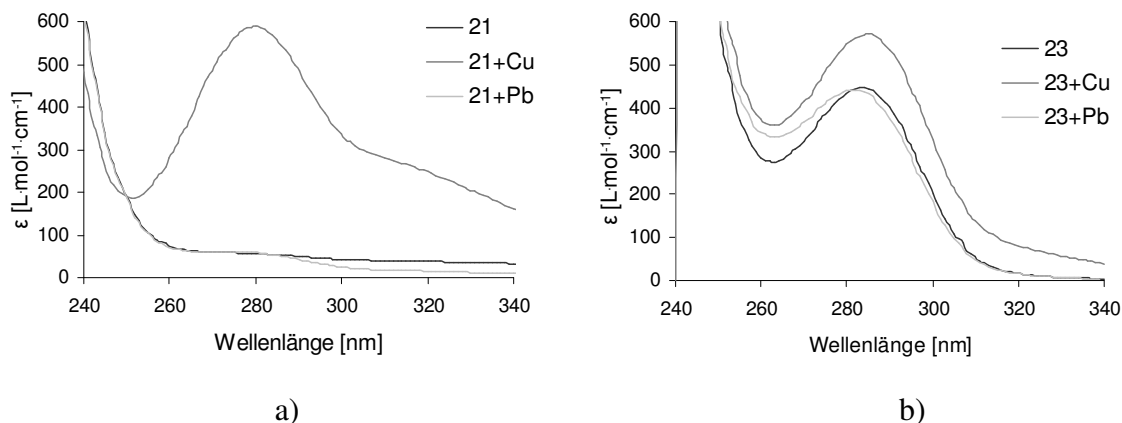


Abb. 26: UV-Spektren a) von **21**, **21+Cu** und **21+Pb** in THF und b) von **23**, **23+Cu** und **23+Pb** in THF; Konz.: 10^{-3} M, 25 °C.

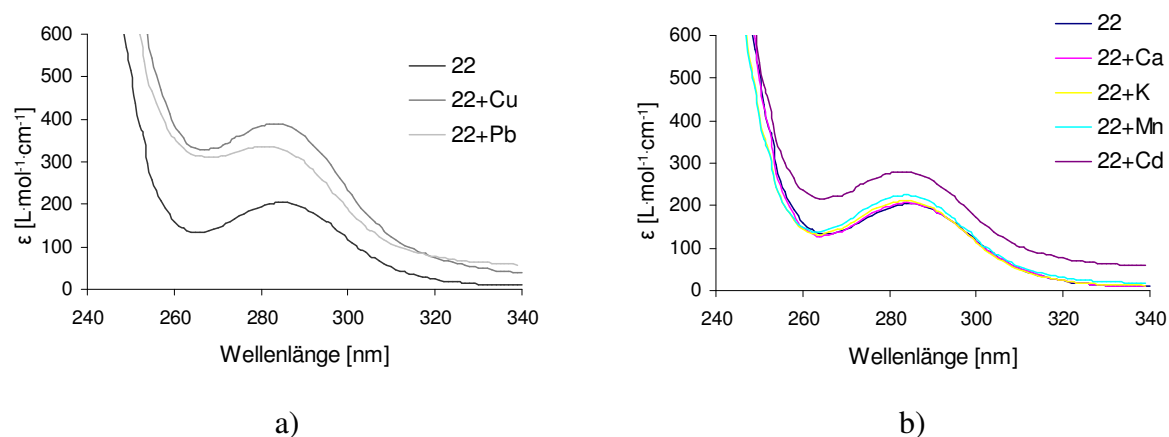


Abb. 27: UV-Spektrum a) von **22**, **22+Cu** und **22+Pb** in THF und b) von **22**, **22+Ca**, **22+K**, **22+Mn** und **22+Cd** in THF; Konz.: 10^{-3} M, 25 °C.

In den UV-Spektren der Ionophore **21** – **23** mit den weiteren ausgewählten Metallsalzen kann keine nennenswerte Intensitätszunahme der Carbonylbande bei 285 nm beobachtet werden. Ein Spektrum mit der gesamten Anzahl von Metallionen ist zu unübersichtlich, deshalb ist stellvertretend das Spektrum von **22** mit Ca^{2+} , K^{+} , Mn^{2+} sowie Cd^{2+} abgebildet (**Abb. 27b**).

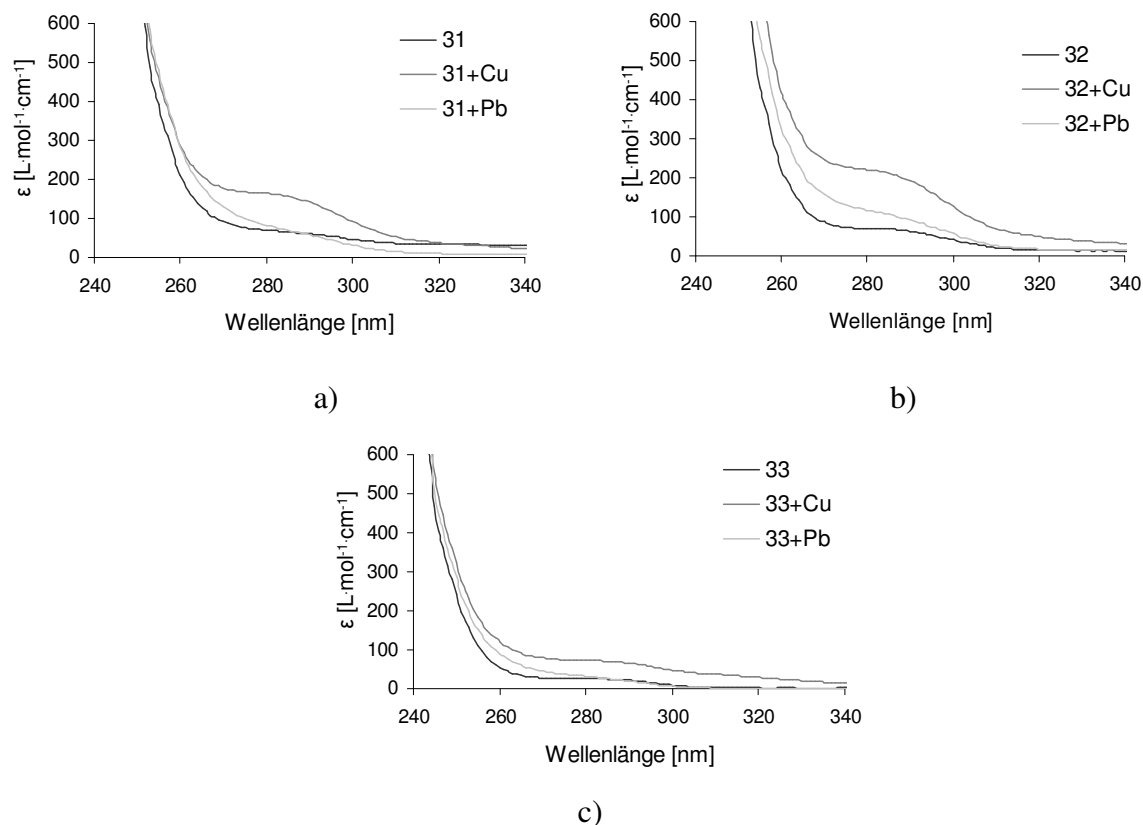


Abb. 28: UV-Spektren a) von **31**, **31+Cu** und **31+Pb**, b) von **32**, **32+Cu** und **32+Pb** und c) von **33**, **33+Cu** und **33+Pb**; alle gemessen in THF; Konz.: 10^{-3} M, 25 °C.

Betrachtet man die UV-Spektren (**Abb. 28**) der Moleküle **31** – **33**, welchen Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) zugrunde liegt, so erkennt man deutlich, dass es zu keiner starken Erhöhung des Extinktionskoeffizienten kommt. Als Gründe sind der sterische Anspruch der Ionophore an sich und, damit verbunden, die sterische Behinderung der Esterfunktionalitäten zu nennen. Zweifelsohne erfolgte eine Komplexierung von Kupferionen, dennoch ist das Gleichgewicht nicht so stark auf die Seite der Komplexe verschoben, wie es bei den Molekülen **21** – **23** der Fall ist. Die UV-Spektren der Verbindungen **31** – **33** zeigen mit den weiteren oben genannten Metall-salzen, wie zu erwarten, keine nennenswerte Komplexierung bzw. Zunahme des Extinktions-koeffizienten. Aus diesem Grund wurde auf eine Darstellung der UV-Spektren verzichtet.

Wie oben bereits erläutert, ist die Zunahme der Intensität der Absorption ein Zeichen für eine Komplexbildung zwischen Ionophor und Metallion. Die Grundstrukturen der Moleküle **23**, **26**, **29**, **33**, **37** und **47** sind in **Abb. 29** grafisch dargestellt, um eine Korrelation zwischen Struktur und Komplexierungsverhalten herstellen zu können. Die UV-Spektren der Moleküle **26**, **29**, **37** sowie **47** sind in **Abb. 30** aufgezeigt. Man erkennt einen Unterschied in der Intensitätszunahme der jeweiligen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

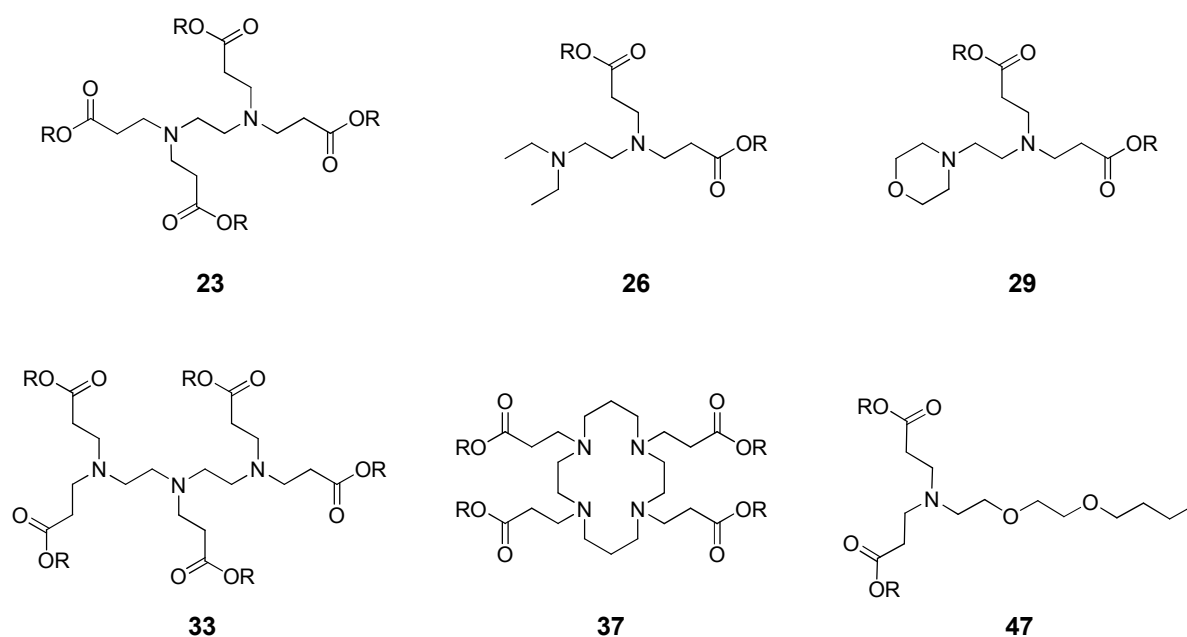


Abb. 29: Strukturformeln der Ionophore **23**, **26**, **29**, **33**, **37** und **47** mit R = 2-Ethylhexyl.

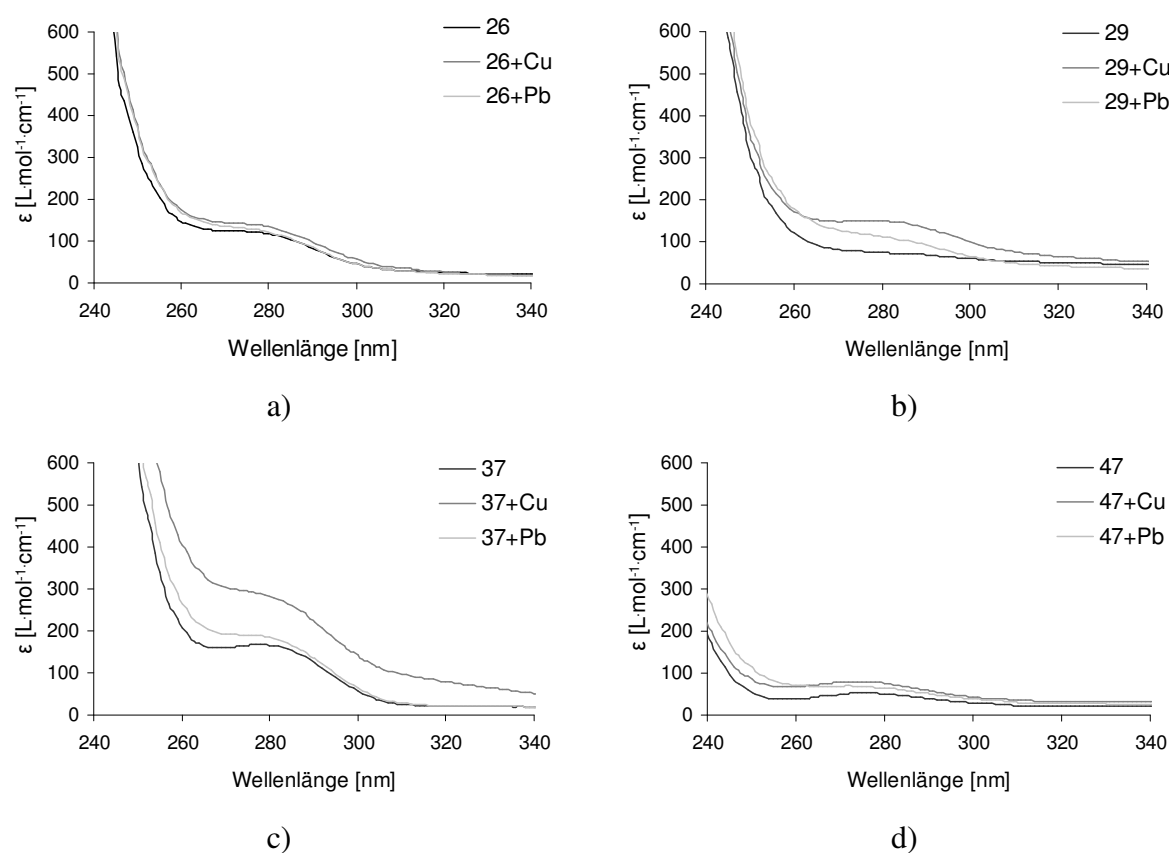


Abb. 30: UV-Spektren a) von **26**, **26+Cu** und **26+Pb**, b) von **29**, **29+Cu** und **29+Pb**, c) von **37**, **37+Cu** und **37+Pb** und d) von **47**, **47+Cu** und **47+Pb**; alle gemessen in THF; Konz.: 10^{-3} M, 25 °C.

Tab. 4: Übersicht über die Differenzen der Extinktionskoeffizienten des freien Ionophores und des mit Cu^{2+} komplexierten Ionophores bei 285 nm.

Ionophor	Ionophor $\epsilon_{(285\text{nm})}$ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Cu+Ionophor $\epsilon_{(285\text{nm})}$ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Differenz $\Delta\epsilon$ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
23	432	571	139
26	122	139	17
29	74	150	76
33	69	157	88
37	166	283	117
47	52	79	27

Die Differenzwerte sind in **Tab. 4** aufgeführt. Es lässt sich folgende Reihenfolge in Hinblick auf den Einsatz als Ionophor in der ISE ableiten.

$$23 > 37 > 33 > 29 > 47 > 26$$

Diese Reihenfolge entspricht größtenteils den Erwartungen. Sie zeigt deutlich, welchen Einfluss die zentrale Kerneinheit im Molekül hat. Die Ionophore **23** und **37** mit dem größten Chelateffekten zeigen eine deutlich stärkere Zunahme der Absorption als beispielsweise das Molekül **26**, welches 2-Diethylaminoethylamin (**11**) als Grundbaustein trägt. Dieses Molekül besitzt zwar ebenfalls zwei Stickstoffatome, die chelatisierend auf das Metall wirken, aber nur eines trägt zwei weitere funktionelle Gruppen, die in der Lage sind den Komplex zu stabilisieren. Das führt dazu, dass die Erhöhung der Absorptionsbande nahezu vernachlässigbar ist. Ob die Komplexion tatsächlich nur ungenügend statt findet, kann erst in den umfangreichen EMK-Messungen gezeigt werden.

Der Chelateffekt des Ionophores ist nicht allein verantwortlich für die Zunahme der Intensität der zu betrachtenden Bande, wenn man ausschließlich diesen in Betracht zieht, so müsste Verbindung **37**, welchem das 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (**34**) zugrunde liegt, die höchste Intensitätszunahme ausweisen, die ist nicht der Fall und liegt darin begründet, dass das Molekül zwar vier Stickstoffatome aufweist, die das Metall sehr gut zu komplexieren. Aufgrund der cyclischen Struktur des Moleküls tragen diese nur eine Carbonylfunktion, die sich zum Metall hin ausrichten kann. Es kommt dadurch nicht zu einer so starken Veränderung des Dipolmomentes wie bei **23**.

Es sei zudem noch einmal angemerkt, dass die Komplexion in THF nicht mit der späteren Komplexion in der Membran vergleichbar ist. Dennoch ist die UV-Messung eine geeignete Methode um Aussagen über die spätere Selektivität des Ionophores zu treffen bzw. die Erwartung in Bezug auf das Koordinationsverhalten des Ionophores schnell zu überprüfen.

4.5. ISE – Untersuchungen

Die neu synthetisierten Ionophore wurden in PVC-Membranen eingebettet. Mittels EMK-Messungen (= elektromotorischen Kraft-Messungen) wurden Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten bestimmt.

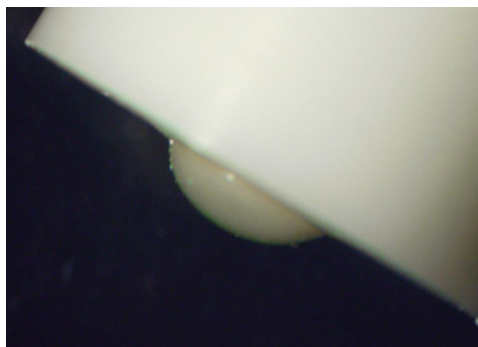


Abb. 31: Fotografie des Elektrodenkopfes mit herausgewölbter Membran.

Die Membranen bestehen aus 3 Gew.-% Ionophor, 35 Gew.-% PVC, 60 Gew.-% Weichmacher (DBP, NPOE, DIDA und BOS) und 2 Gew.-% Additiv (NaTPB). Die Membrankomponenten mit einem Gesamtgewicht von 200 mg wurden in 1 – 2 mL frisch destilliertem THF gelöst und in einem plangeschliffenen, auf einer Glasplatte fixierten, Glasring von 22 mm Innendurchmesser gegossen. Nach dem Verdampfen des THF erhielt man Membranen, aus denen Scheiben von 7 mm Durchmesser ausgestanzt wurden. Die transparenten PVC-Membranen wurden in 0.1 M bzw. 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung für mindestens 24 Stunden bei 25 °C konditioniert. Bevor die Membran in den Elektrodenkopf montiert wird, spült man sie intensiv mit entionisiertem Wasser. Es ist dabei von Bedeutung, dass die Membran sich leicht nach außen wölbt, so wie es in **Abb. 31** gezeigt wird, und dass der entstandene Hohlraum vollständig mit Elektrolytlösung gefüllt war, d.h. es sollten keine Luftblasen erkennbar sein. Die Konzentration des Kupfer-Innenelektrolytes betrug stets

0.1 M. Nach erfolgreicher Messung nahm man die Membran sehr vorsichtig aus der Elektrode heraus, spülte mit entionisiertem Wasser und legte sie zurück in die Konditionierungslösung. Nach definierten Zeitabständen wurde die Messung wiederholt, um ein evtl. Auswaschen der Membrankomponenten detektieren zu können.

Um die Empfindlichkeit der ISE zu bestimmen, wurde zu Beginn das Potential in entionisiertem Wasser bestimmt und dann stufenweise $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mittels einer Bürette unter Rühren zugetropft, um exakt definierte Konzentrationen zu erhalten. Das Potential wurde erst abgelesen, wenn es mindestens 10 s stabil blieb, und der Rührer abgeschaltet war.

Bei den EMK-Messungen wurde der Einfluß zum einen der verschiedenen Kernbausteine und zum anderen der verschiedenen Reste (*tert*-Butyl, Hexyl- und 2-Ethylhexyl-) an der Esterfunktion und der damit verbundenen Lipophilie des Ionophores untersucht.

Zunächst sollen die einzelnen Verbindungstypen getrennt in Bezug auf Empfindlichkeit, Nachweisgrenze, Lebensdauer, potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten sowie pH-Wert-Stabilität untersucht sowie diskutiert und anschließend die wichtigsten Ergebnisse von allen untersuchten Ionophoren in einer Zusammenfassung vergleichend gegenübergestellt werden.

4.5.1. Ionophore mit Ethylendiamin als zentralen Baustein

Zu den Ionophoren mit Ethylendiamin (**2**) als Grundbaustein gehören die Verbindungen **21** – **23**. Das Molekül **21** wurde trotz der geringen Lipophilie (siehe **4.3.**) auf das Verhalten in einer Ionenselektive Elektrode hin untersucht.

Zunächst wurden die Membranen mit je einem Weichmacher wie oben beschrieben hergestellt und konditioniert. Die Membranen mit DBP und NPOE als Weichmacher zeigten sehr unregelmäßige Kurven mit einer sehr geringen Nachweisgrenze für alle drei untersuchten Ionophore. Die Nachweisgrenze sollte in der Regel bei 10^{-6} M bis 10^{-5} M liegen, in diesem Fall erreicht sie nur einen Wert von 10^{-4} M. Dazu kommt, dass die Membranen, die DBP enthielten, sehr spröde und somit schlecht zu handhaben waren. Die Membranen mit den beiden anderen Weichmachern erzielten für die Ionophore **21**, **22** und **23** einen sehr guten Anstieg. Jedoch war die Nachweisgrenze bei der Elektrode mit dem Ionophor **21** bei allen Messungen ungenügend, so dass sie nicht auf ihre potentiometrische Selektivität hin untersucht wurde.

In **Abb. 32a** findet sich die entsprechende Korrelation des Potentials mit der Konzentration der Cu^{2+} -Ionenlösung am Beispiel von **22** mit den vier verschiedenen Weichmachern. Ein sehr gutes Ansprechverhalten und eine ausreichende Nachweisgrenze von 10^{-5} M ist jedoch nur für die Elektrode mit **22-DIDA** zu beobachten. Ein analoges Ergebnis lieferten die beiden Membranen des Ionophors **23**, die die Weichmachern BOS bzw. DIDA beinhalten. Dabei ist in diesem Fall die Membran, die BOS enthält, die empfindlichere (**Abb. 32b**).

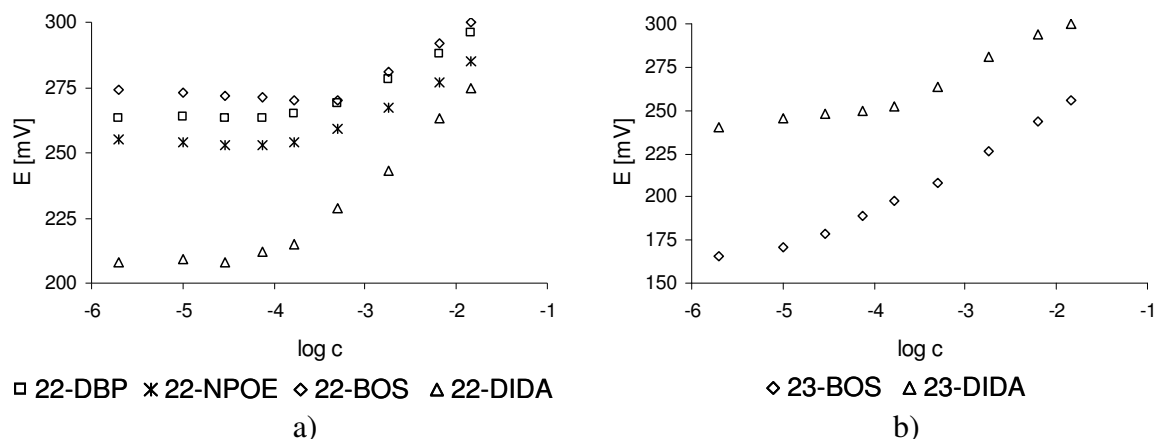


Abb. 32: Kalibrierkurven nach einer Konditionierungszeit von 1 Tag in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von a) **22** und b) **23**.

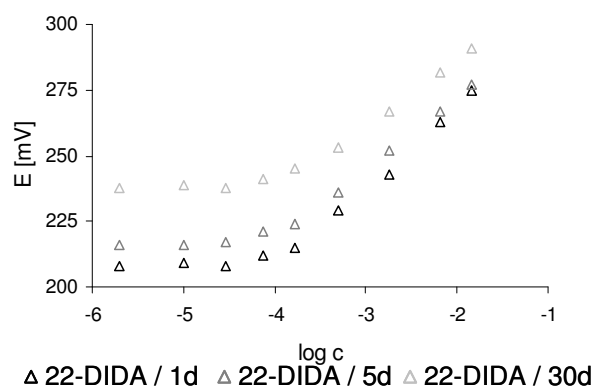


Abb. 33: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurve von **22-DIDA** nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 5 und 30 Tagen.

Da die Konditionierungszeit – wie in **Abschnitt 4.3.** bereits erwähnt – einen starken Einfluss auf die Steilheit der Elektrode hat, wurden dieselben Membranen, die bereits nach einem Tag einen entsprechenden Anstieg aufwiesen, nach 5, 12 und 30 Tagen Konditionierungszeit noch einmal vermessen. Exemplarisch ist die DIDA-Membran des Ionophores **22** in **Abb. 33** aufgezeigt. Der Anstieg ist reproduzierbar und die Abweichungen liegen im Toleranzbereich.

Bei den Membranen, die das Ionophor **23** beinhalten, wurde nach längerer Konditionierungszeit eine Braunfärbung der Membran festgestellt, die vermutlich auf die Alterung verbunden mit der Bildung von Kupferderivaten im Inneren der Membran zurückzuführen ist.

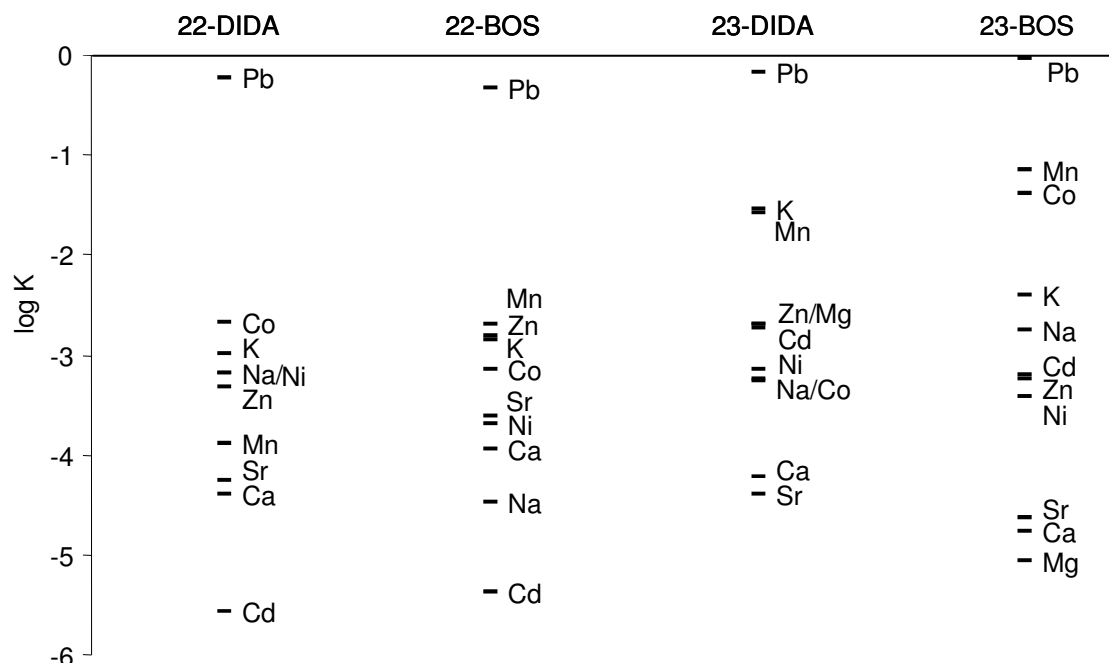


Abb. 34: Selektivitätskoeffizienten von **22-DIDA**, **22-BOS**, **23-DIDA** und **23-BOS**.

Von den untersuchten Ionophoren mit entsprechend großem Lipophiliewert wurde das Selektivitätsverhalten gegenüber verschiedenen Störionen untersucht. Dabei zeigt sich ein sehr großes Störpotential von Blei. Separate Kalibrationsmessungen in denen 10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung als Konditionierungslösung diente, wiesen einen sehr mangelhaften Anstieg der Kalibrationskurve auf, so dass es sich definitiv um kupferselektive Ionophore handelt. Die große Affinität zu Blei ist schon bei anderen in der Literatur bekannten Ionophoren beschrieben.⁵³⁻⁶⁴ Da der Einsatz der Elektroden vorzugsweise in der Bestimmung des Kupfergehaltes in europäischen Schwimmbädern, die ihr Wasser mit CuSO_4 desinfizieren, liegt, ist die geringe Diskriminierung der Blei-Ionen kein Problem. Die maximal zulässige Konzentration von Blei in Grundwässern liegt bei $10 \mu\text{g/L}$.⁸⁹ Von größerem Interesse ist dabei die Toleranz von Ionen, wie Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen sowie einigen Übergangsmetall-Ionen wie Mangan oder Nickel. Hier liegen die festgesetzten Grenzwerte für die beiden letztgenannten Ionen bei $50 \mu\text{g/L}$ bzw. $20 \mu\text{g/L}$ nach der deutschen Trinkwasserversorgung.⁸⁹ Es muss eine höhere Diskriminierung dieser Ionen gewährleistet sein, da diese in größerer Konzentration vorliegen können, damit eine möglichst exakte Messung der Cu^{2+} -

Konzentration durchgeführt werden kann. Die Selektivitätskoeffizienten sind in **Abb. 34** dargestellt. Man erkennt deutlich eine sehr geringe Affinität der Ionophore auf die Störionen. Die Elektroden, die auf dem Ionophor **22** basieren, besitzen, abgesehen von der geringen Intoleranz gegenüber Blei, einen logK-Wert von -3, d. h. das Störion muss in einer 10^3 -fachen Konzentration vorliegen, um die gleiche Potentialänderung wie das zu untersuchende Ion hervorzubringen. Das Ionophor **23** sollte aufgrund seiner höheren Lipophilie die besseren Elektroden liefern. Aus **Abb. 34** ist ersichtlich, dass die potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten gegenüber **22** leicht verschlechtert sind. Aus diesem Grund und der minimalen Lebensdauer von **23** ist dieses Ionophor nicht für einen möglichen kommerziellen Einsatz geeignet.

4.5.2. Ionophore mit 2-Diethylaminoethylamin als zentralen Baustein

Die UV/Vis-Untersuchungen haben bereits ein ungenügendes Komplexierungsverhalten der Moleküle **24** – **26** aufgezeigt (**Abschnitt 4.4.**). Trotzdem war es von Bedeutung, dies zu beweisen. Es wurden dabei nur die beiden lipophileren Ionophore **25** und **26** untersucht. Zunächst wurden von **26** Membranen mit den vier verschiedenen Weichmachern in der oben beschriebenen Art und Weise hergestellt und konditioniert.

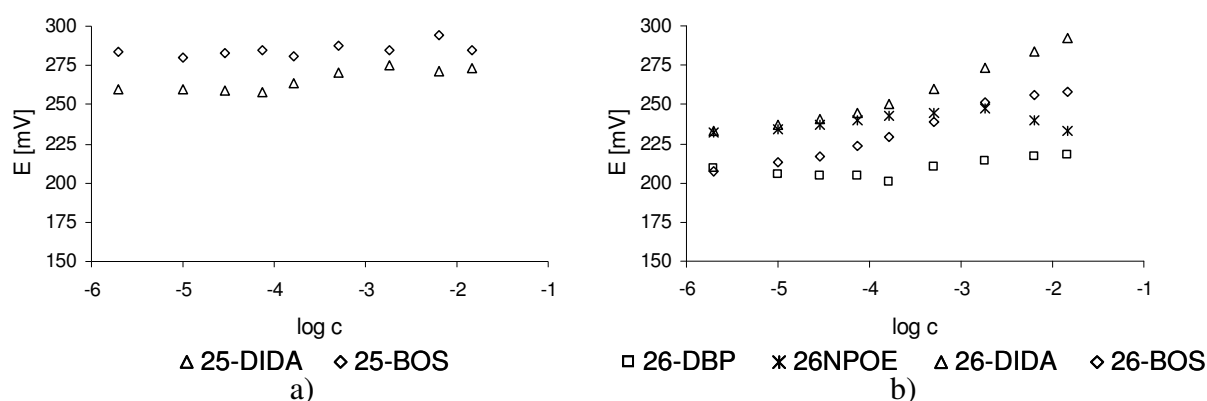


Abb. 35: Kalibrierkurven nach einer Konditionierungszeit von 1 Tag in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von a) **25** und b) **26**.

Die Kalibrationsergebnisse stehen vollkommen in Kongruenz mit den UV/Vis-Untersuchungen und sind in **Abb. 35b** aufgezeigt. Auf dieser Grundlage wurden von **25** nur die beiden Weichmacher verwendet, die für gewöhnlich die besten Ergebnisse zeigten. Das

erhaltene Diagramm ist in **Abb. 35a** dargestellt. Man erkennt deutlich die Streuung der Messwerte, so dass man davon ausgehen kann, dass es zu keiner Koordination zwischen Ionophor und Metallion kommt. Es wurde auf eine Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten verzichtet.

Dieses Ergebnis zeigt die Bedeutung der Existenz einer ausreichenden Anzahl von koordinationsfähigen Atomen im Molekül, um eine Komplexierung mit anschließendem Ladungstransport gewährleisten zu können. Im Folgenden werden nur noch Moleküle betrachtet, die diese Bedingungen erfüllen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, wie gut sich die UV/Vis-Spektroskopie neben der Bestimmung der Lipophilie eignet, um erste Abschätzungen über das Verhalten in den EMK-Messungen zu treffen.

4.5.3. Ionophore mit 4-(2-Aminoethyl)morpholin als zentralen Baustein

Im folgenden Abschnitt sollen Moleküle diskutiert werden, die im Vergleich zu den oben erörterten zwar nur ein Donoratom mehr besitzen, aber dennoch aufgrund ihres Grundbausteines eine höhere Affinität zur Komplexbildung haben. Es handelt sich dabei um die Ionophore **27** – **29**, denen ein Morpholingerüst zugrunde liegt. Begründet in der geringen Lipophilie von **27** und **28** wurde ausschließlich die Abhängigkeit des Potentials von **29** mit den vier verschiedenen Weichmachern untersucht. Neben der Standard-Konzentration von 10^{-3} M wurde noch eine weitere Konditionierungslösung verwendet, die eine Konzentration von 0.1 M aufwies. Es sollte zum einen die Abhängigkeit der verschiedenen Weichmacher in Bezug auf Anstieg, Nachweisgrenze sowie Selektivitätsverhalten und zum anderen der Einfluss der Konzentration der Konditionierungslösung untersucht und diskutiert werden. Zuerst wurden die Membranen auf der Basis von DBP vermessen, erstaunlicherweise lieferte hier die Membran, die in der höher konzentrierten Lösung konditioniert wurde, im Gegensatz zu der zweiten DBP-Membran, ein gutes Ergebnis mit einer Nachweisgrenze von 10^{-5} M. Aufgrund der geringen Lipophilie des Weichmachers war die Messung nach einer Woche nicht mehr reproduzierbar. Der Anstieg sank auf einen Wert von 14 mV/Dekade.

Vergleicht man die Potentiale der Elektroden basierend auf **29**-NPOE miteinander, so wird deutlich, dass mit Zunahme der Konzentration der Konditionierungslösung ebenfalls das Potential steigt (**Abb. 36**). Mit zunehmender Konditionierungsdauer nimmt der Anstieg der Kalibrierkurve bei der 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung stark ab und die Membran färbt sich blaugrün (**Abb. 37**). Man kann davon ausgehen, dass sich in der Membran eine „übersättigte“ Lösung

an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ befindet und eine Koordination mit anschließendem Ionentransport nicht mehr gewährleistet ist. Nichtsdestotrotz ist es möglich, einen guten Anstieg und eine akzeptable Nachweisgrenze in der höher konzentrierten Lösung für **29**-NPOE nach einem Tag Konditionierungszeit zu erhalten. In **Abb. 36b** erkennt man einen nahezu perfekten Verlauf der Messkurve mit einer Nachweisgrenze von 10^{-6} M. Mit zunehmender Konditionierungszeit fällt der Anstieg der Kalibrationskurve ab, was zum einen in der geringen Lipophilie von **29**, hauptsächlich aber in der geringen Lipophilie des Weichmachers NPOE begründet liegt, da er den Hauptteil der Membran ausmacht und als Lösungsmittel für das Ionophor fungiert.

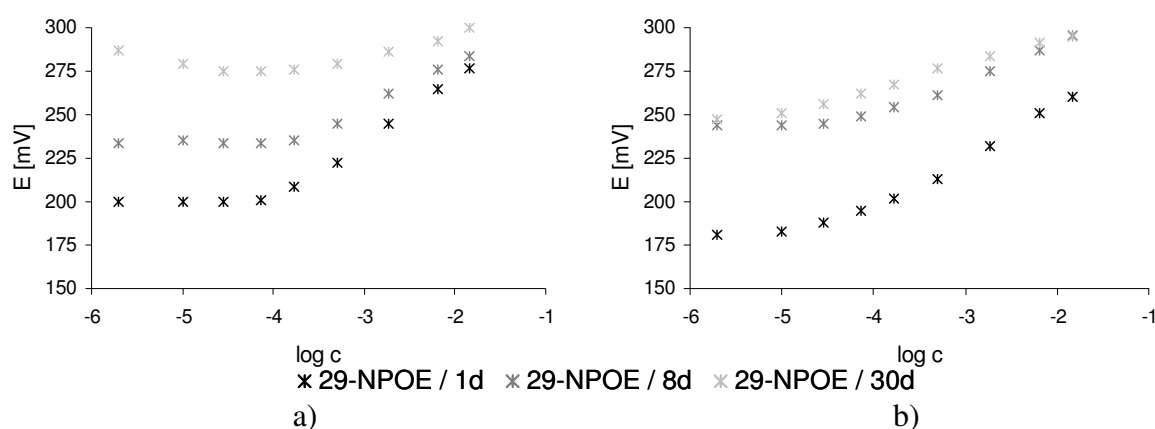


Abb. 36: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurven nach 1, 8 sowie 30 Tagen von **29**-NPOE in a) 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bzw. b) 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konditioniert.



Abb. 37: Fotografie der montierten **29**-NPOE-Membran nach einer Konditionierung von 8 Tagen in 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

Des Weiteren wurden die anderen Membranen basierend auf DIDA und BOS vermessen. Auch hier korreliert die Konzentration der Konditionierungslösung mit dem Anfangspotential. Eine Langzeitstabilität kann ebenfalls mit der 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nicht gewährleistet

werden. Der Verteilungskoeffizient des Ionophors beträgt 6.3. Obwohl es sich hier um einen Grenzwert handelt, wurden auch hier Langzeitstabilitätsmessungen durchgeführt, um die Lebensdauer feststellen zu können. In **Abb. 38** sind diese Diagramme einmal aufgezeigt. Dabei erkennt man, dass der Anstieg bei **29-DIDA** sich über den Zeitraum von einem Monat nicht in dem Maße ändert, wie es im Fall der **BOS-Membran** der Fall ist. Dennoch ist der Verlauf der Kurven vielversprechend und die Nachweisgrenze ist mit einem Wert von 10^{-6} M sehr gut für die Anwendung in der analytischen Kontrolle des Kupfergehaltes in Schwimmbädern geeignet.

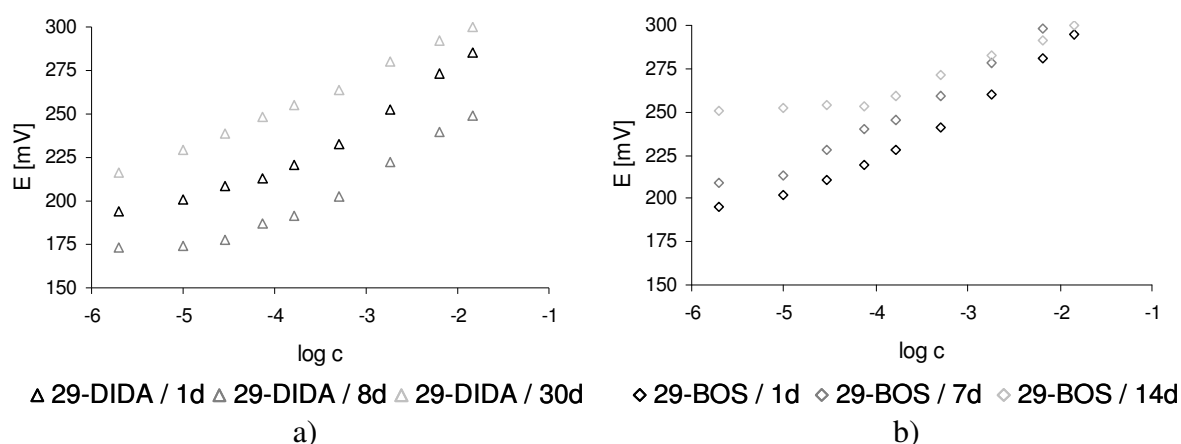


Abb. 38: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurven von a) **29-DIDA** nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 8 und 30 Tagen und b) **29-BOS** nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 4 und 14 Tagen.

Der Morphinbaustein ist ein geeignetes Grundgerüst für die ISE, und es wurden alle vier Membranen auf ihr Selektivitätsverhalten hin untersucht. Die DBP-Membran besitzt nicht die erwartete Diskriminierung im Vergleich zu den anderen Membranen. Eine Übersichtstabelle der Membranen **29-NPOE**, **29-DIDA**, **29-BOS** sowie der bereits kommerziell erhältlichen Membranen **Vla-NPOE** ⁵ und **VIII-NPOE** ⁶ ist in **Abb. 39** aufgezeigt. Vergleicht man zu Beginn die eigenen Messergebnisse, so ist die DIDA-Membran diejenige, die ein sehr gutes Selektivitätsverhalten aufweist. Bei allen drei Elektroden herrscht eine minimale Intoleranz gegenüber den Blei-Ionen. Wie unter **4.5.1.** bereits angesprochen, stellt das für den Einsatz in Schwimmbädern kein Problem dar. Der Vergleich zu den bisher kommerziell erhältlichen Ionophoren fällt ebenfalls positiv aus. Nur bei Kalium-Ionen und Magnesium-Ionen übertrifft **VIII** die neuen Ionophore deutlich. Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Moleküle haben dennoch ihren Vorteil, denn sie können im Vergleich zu den bisherigen Kupfer-

Ionophoren mit verhältnismäßig geringem Aufwand in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt werden.

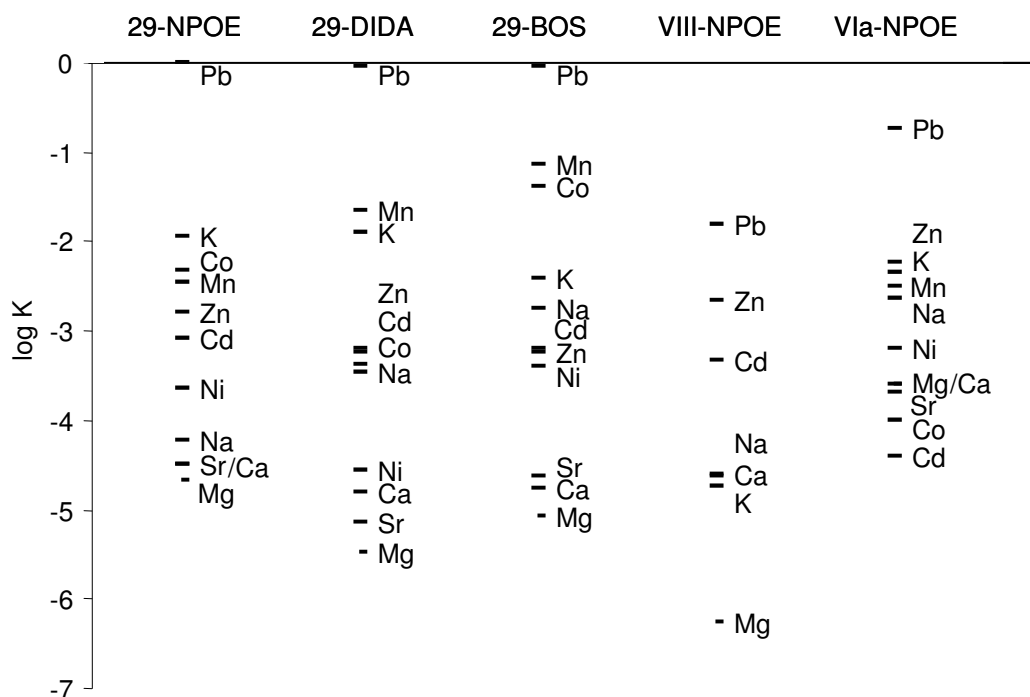


Abb. 39: Selektivitätskoeffizienten von **29-NPOE**, **29-DIDA**, **29-BOS**, **VIII-NPOE** und **VIa-NPOE** (grafisch).

Tab. 5: Selektivitätskoeffizienten von **29-NPOE**, **29-DIDA**, **29-BOS**, **VIII-NPOE** und **VIa-NPOE** (tabellarisch).

	Pb ²⁺	K ⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Cd ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺
29-NPOE	0.0	-1.9	-2.5	-4.2	-3.7	-4.7	-3.1	-4.5	-4.5	-2.3	-2.8
29-DIDA	-0.1	-1.9	-1.7	-3.5	-4.6	-5.5	-3.3	-5.1	-4.8	-3.4	-3.2
29-BOS	-0.1	-2.4	-1.2	-2.8	-3.4	-5.1	-3.2	-4.6	-4.8	-1.4	-3.3
VIII-NPOE	-1.8	-4.7	---	-4.6	---	-6.3	-3.3	---	-4.6	---	-2.7
VIa-NPOE	-0.8	-2.4	-2.5	-2.7	-3.2	-3.6	-4.4	-3.7	-3.6	-4.0	-2.3

Trotz des verhältnismäßig geringen Lipophiliewertes von **29** erzielten die EMK-Messungen vielversprechende Ergebnisse. Deshalb wurden die aussichtsreichen Membranen (**29-DIDA**, **29-BOS**) auf ihre pH-Wert-Stabilität hin untersucht, diese Ergebnisse sollen in einem speziellen Kapitel zusammenfassend für alle untersuchten Ionophore diskutiert werden (siehe **4.5.8.**)

4.5.4. Ionophore mit Bis-(2-aminoethyl)amin als zentralen Baustein

Nachfolgend sollen die Ionophore **31** – **33** näher betrachtet werden, denen ein Gerüst zugrunde liegt, welches drei Stickstoffatome beinhaltet und sehr zur Ausbildung von koordinativen Bindungen neigt. Es wurden von den drei Verbindungen jeweils vier verschiedene Membranen mit den unterschiedlichen Weichmachern hergestellt. Dabei zeigte sich, wie in vorherigen Messreihen bereits bestätigt, ein ungenügender Anstieg für die DBP- und NPOE-Membranen. Ebenfalls waren die Membranen, die in der 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konditioniert wurden mit den Ionen übersättigt, d. h. die Membranen verfärbten sich innerhalb eines Tages von milchig-trüb nach blau, und es konnte kein linearer Anstieg der Potentiale mehr beobachtet werden.

Die vergleichende Betrachtung der Membranpotentiale als Funktion der Cu^{2+} -Konzentration zeigt, dass für die untersuchten Ionophore **32** und **33** mit den Weichmachern DIDA und BOS die Gestalt einer für eine ISE typischen Ansprechfunktion erhalten wird. Daraus kann gefolgert werden, dass das Membranpotential maßgeblich von der Konzentration der Kupfer-Ionen bestimmt wird. Die Dauer der Konditionierungszeit wurde bis auf 22 Tage erhöht. Der Anstieg ist über diesen Zeitraum stets reproduzierbar, d. h. es kam zu keinem Verlust des Ionophores oder zu einer Übersättigung an Kupfer-Ionen in der Membran. Die Verläufe der Kalibrierungskurven (**Abb. 40**) von **32** entsprechen den Idealvorstellungen und weisen mit einer Nachweisgrenze von 10^{-6} M ideale Voraussetzungen für einen kommerziellen Einsatz in einer ISE auf.

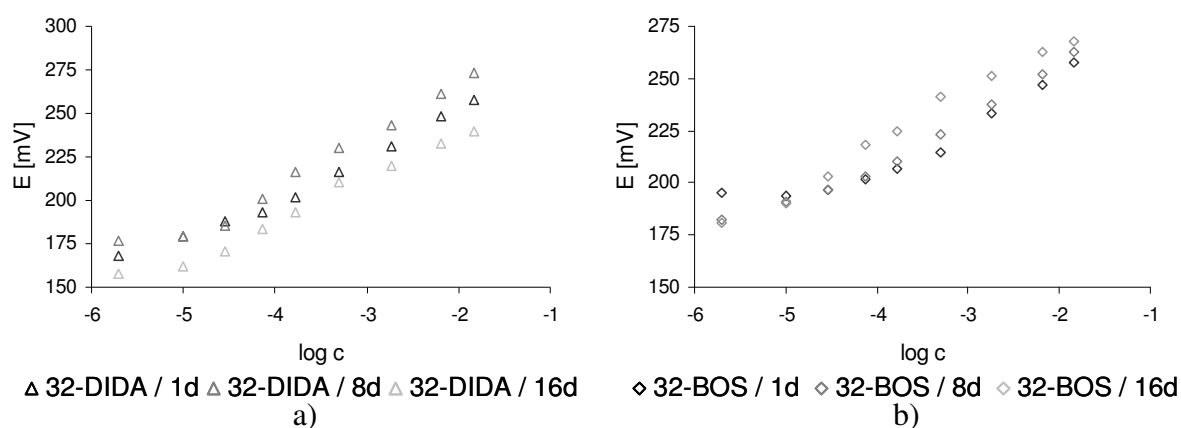


Abb. 40: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurven nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 8 und 16 Tage von a) **32-DIDA** und b) **32-BOS**.

Der Potentialverlauf der Elektrode basierend auf **33** erfüllte die Erwartungen (**Abb. 41**). Zu Beginn der Messreihe entsprach der Anstieg der Kurve dem Nernstanstieg. Mit zunehmender Konditionierungsdauer färbte sich die Membran, analog der Membran basierend auf **23**, braun. Die Absättigung der Koordinationsstellen führt zu einem erhöhten Standardpotential und zu einem gehinderten Ladungstransport durch die ionenselektive Membran. Der Anstieg fällt bis auf 18 mV/Dekade bei beiden Elektroden. Zurückzuführen ist dies wiederum auf die zusätzlichen Ethyleinheiten am lipophilen Rest. Schon bei den UV/Vis-Untersuchungen (**Abschnitt 4.4.**) wirkten sich diese zusätzlichen Einheiten zur Erhöhung der Lipophilie ungünstig auf das Koordinationsverhalten aus.

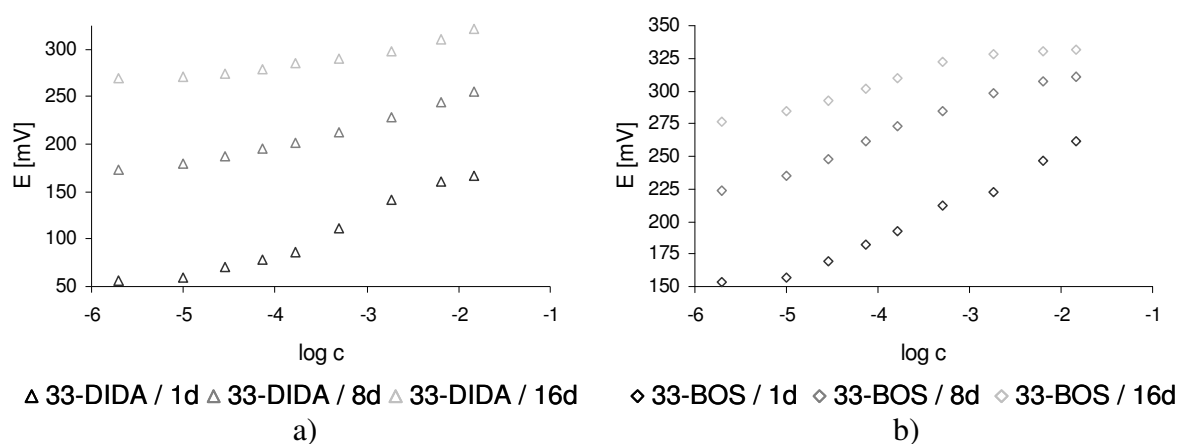


Abb. 41: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurven nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 8 und 16 Tagen von a) **33-DIDA** und b) **33-BOS**.

Trotz dieser Tatsache wurden von beiden Ionophoren die potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten bestimmt. Die beiden Moleküle induzieren sehr ähnliche Selektivitätssequenzen, die offenbar den Chelateffekt der Liganden zuzuschreiben sind (**Abb. 42**). Bei allen hier untersuchten Membranen existiert zum wiederholten Male nur eine minimale Diskriminierung von Blei (**Abschnitt 4.5.1.**). Vergleicht man das Selektivitätsverhalten der Elektrode mit NPOE als Weichmacher mit den anderen beiden Elektroden, so ist ersichtlich, dass diese nur eine unbefriedigende Selektivität aufweist. Die DIDA- bzw. BOS-basierenden Membranen sind deutlich unempfindlicher auf die verschiedenen Störionen und stehen in Kongruenz mit den Literaturwerten für die kommerziellen Ionophore.^{5,6}

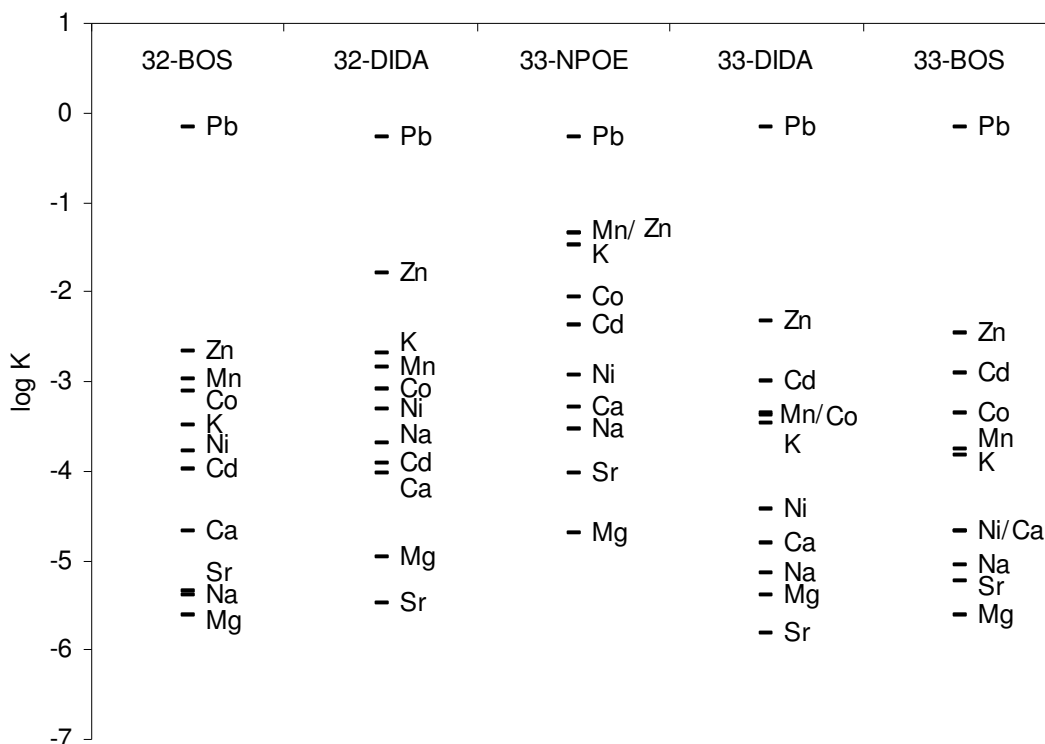


Abb. 42: Selektivitätskoeffizienten von **32-BOS**, **32-DIDA**, **33-NPOE**, **33-DIDA** und **33-BOS**.

4.5.5. Ionophore mit 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan als zentralen Baustein

Die Ionophore **35** – **37** stellen gemäß den UV/Vis-Untersuchungen, die am besten geeigneten Moleküle dar. Betrachtet man sich jedoch den Verlauf der Kalibrierkurven (**Abb. 43**) so wird deutlich, dass dies nicht der Fall ist. Die Komplexbildungskonstante eines ähnlichen, bereits literaturbekannten, Tetraazacyclotetradecan-Molekül beträgt $\log K = 5$ und sollte bei den hier dargestellten Ionophoren im gleichen Größenbereich liegen.⁹⁰ Im Vergleich dazu weist der Cu-EDTA-Komplex einen $\log K$ -Wert von 19 auf.⁹¹ Je stärker die Komplexierung ist, umso kleiner ist die Komplexbildungskonstante. Das bedeutet, der Kupfer-Komplex ist nicht mehr reversibel und somit als Ionophor ungeeignet. Das wird besonders bei **Abb. 43b** deutlich, der Potentialsprung vom ersten zum zweiten Messpunkt ist überdimensional hoch, so dass es hier direkt zu einer irreversiblen Komplexbildung kommt und ein weiterer Ladungstransport nicht mehr möglich ist.

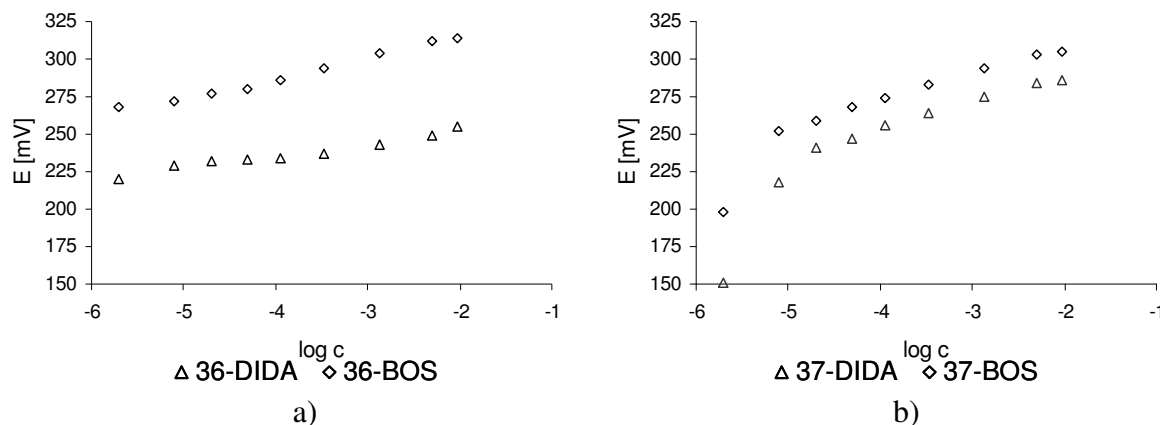


Abb. 43: Kalibrierkurven nach einer Konditionierungszeit von 1 Tag in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von a) **36-DIDA** und **36-BOS** und b) **37-DIDA** und **37-BOS**.

In diesem Fall wird deutlich, dass die UV/Vis-Untersuchungen nicht ausreichend sind, um den Potentialverlauf in der ISE vorherzusagen.

4.5.6. Ionophore mit 2-(2-Butoxyethoxy)ethenamin als zentralen Baustein

Die letzte zu betrachtende Verbindungsklasse beruht auf einem vollkommen anderen Ansatz als die zuvor diskutierten Moleküle. Als koordinationsfähige Atome stehen hier zusätzlich Sauerstoffatome in Form von Etherfragmenten im Zentrum der Betrachtung. Die Konstitution der Liganden wurde hier so gewählt, dass die koordinierenden Ligandensauerstoffatome zur Aufnahme des Kations in der wässrigen Phase zur Verfügung stehen, während die langen Alkylketten möglichst vollständig in der Membran bleiben. Inwieweit sich der Unterschied zu den bis jetzt diskutierten Molekülen und den auf 2-(2-Butoxyethoxy)ethenamin (**44**) basierenden Ionophoren **45** – **47** auswirkt, soll im Folgenden diskutiert werden. Aufgrund der geringen Lipophilie von **45** wurden nur die beiden anderen Moleküle mittels ISE untersucht. Zunächst wurden jeweils drei Membranen mit den Weichmachern NPOE, DIDA und BOS hergestellt und wie oben beschrieben in zwei verschiedenen Konzentrationen (0.1 M und 10^{-3} M) konditioniert. Auf die Präparation von Membranen, die DBP enthalten, wurde verzichtet, da diese in den vorherigen Betrachtungen stets nur ungenügende Ergebnisse lieferten.

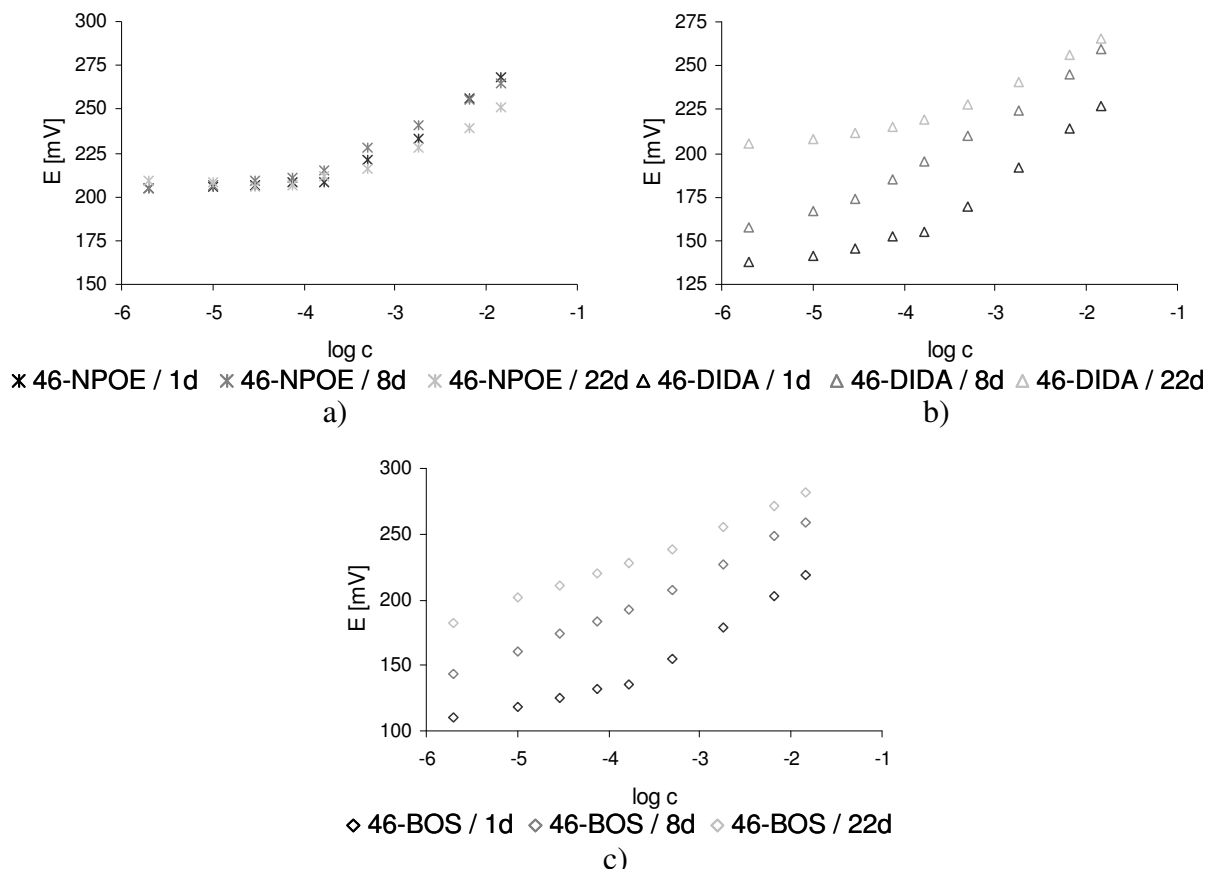


Abb. 44: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurven nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 8 und 22 Tagen von a) **46-NPOE** b) **46-DIDA** und c) **46-BOS**.

Betrachtet man den Potentialverlauf der Membran mit Ionophor **46** in Abhängigkeit der Konditionierungszeit, so wird deutlich, dass es zu einer Abnahme des Anstieges kommt (**Abb. 44**). Der Anstieg ist bei allen drei Membranen konform mit dem Nernstanstieg, er liegt zum Teil sogar etwas höher. Bereits nach einem Zeitraum von einer Woche kommt es zu einem merklichen Verlust in der Steilheit der Ansprechfunktion. Als Grund hierfür ist die geringe Lipophilie des Ionophores zu nennen. Das Auswaschen des Ionophores wird verstärkt aufgrund der Etherfunktion, die eine partielle Hydrophilie aufweist und somit eine Affinität zur wässrigen Phase aufweist. Die Lipophilie der Alkylketten reicht nicht aus, um das Ionophor über einen längeren Zeitraum in der Membran zu fixieren. Das Absinken der Nachweisgrenze von 10^{-6} M bis teilweise auf 10^{-4} M korreliert mit dem Absinken des Anstieges. Die Membranen, die in der höher konzentrierten Lösung konditioniert wurden, wiesen einen sehr ungenügenden und unregelmäßigen Kurvenverlauf auf und werden hier nicht weiter diskutiert.

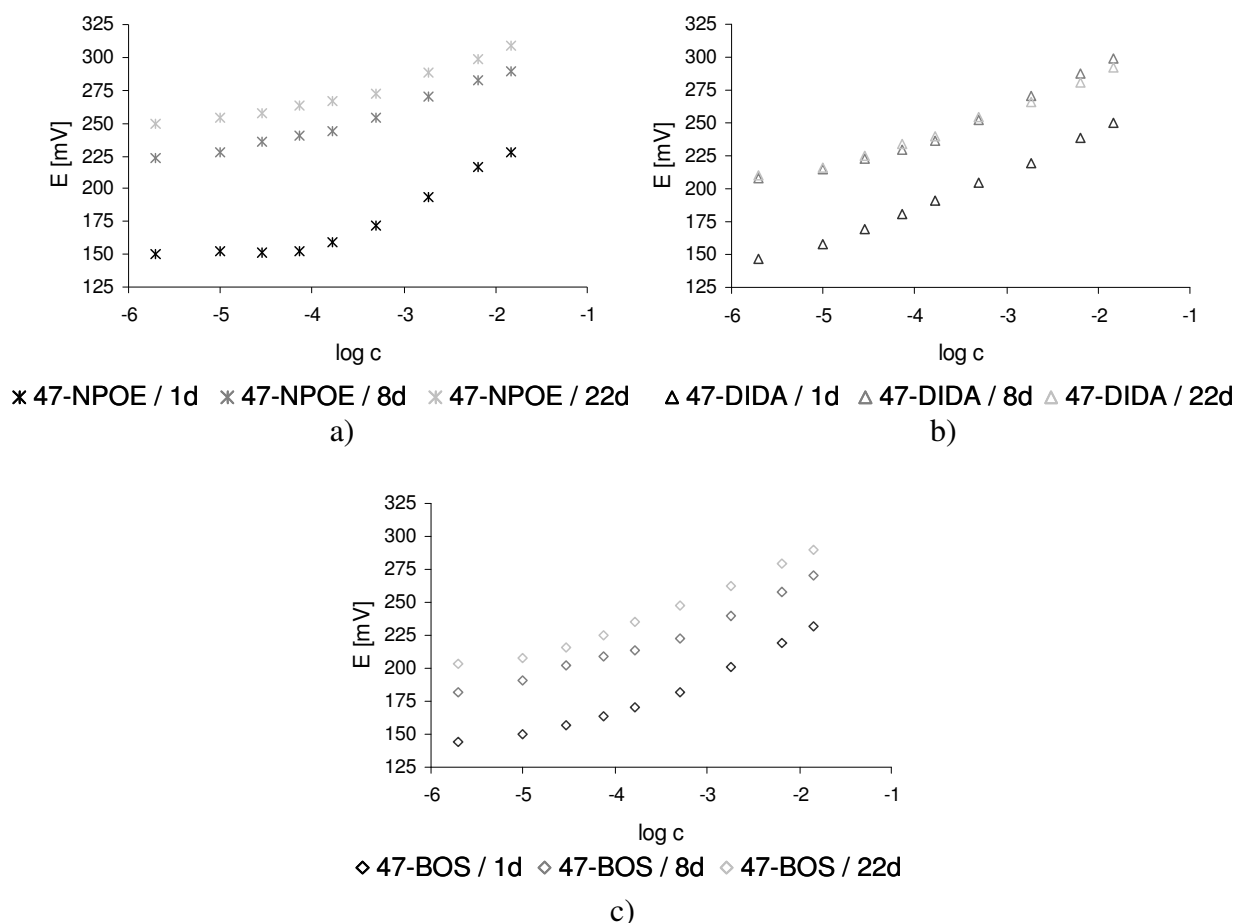


Abb. 45: Zeitliche Abhängigkeit des Verlaufs der Kalibrierkurven nach einer Konditionierung in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach 1, 8 und 22 Tagen von a) **47-NPOE** b) **47-DIDA** und c) **47-BOS**.

In den vorherigen Betrachtungen war das Molekül, welches die 2-Ethylhexyleinheiten besaß, meist dem ohne die zusätzlichen Ethyleinheiten unterlegen. Zunächst ist zu sagen, dass die Membranen, die in der höher konzentrierten $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konditioniert wurden, nach einem Tag akzeptable Ergebnisse lieferten. Dennoch war auch hier eine Blaufärbung der Membran zu beobachten, so dass die Untersuchungen abgebrochen wurden. Beim Blick auf die Diagramme der Elektroden mit dem Ionophor **47** wird deutlich, dass der Anstieg von 27 mV/Dekade auch über einen längeren Zeitraum stabil bleibt (**Abb. 45**). Die Membran **47-DIDA** wurde nach zwei Monaten noch einmal vermessen, der Anstieg und die Nachweisgrenze waren reproduzierbar. Hier zeigt sich der Vorteil, der zusätzlichen Ethyleinheit im Molekül. Durch die höhere Lipophilie der Alkylkette wird ein Auswaschen des Ionophores offenbar verhindert. Diese Langzeitstabilität und eine Nachweisgrenze von 10^{-5} M prädestiniert die Membranen mit **47** als eingebundenes Ionophor für weitere Untersuchungen (z.B. pH-Wert-Stabilitätsmessung, siehe **Abschnitt 4.5.7.**).

Zunächst wurden jedoch die potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten bestimmt. Diese sind mit den entsprechenden Membranen in **Abb. 46** wiedergegeben. Erstaunlicherweise liegt hier ebenfalls eine minimale Diskriminierung von Blei-Ionen vor, was zu dem Schluss führt, dass die hier ebenfalls vorkommende Struktureinheit $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ maßgeblich für die Koordination von Blei-Ionen verantwortlich ist. Vergleichend lässt sich sagen, dass die Membranen generell ein sehr gutes Selektivitätsverhalten aufweisen.

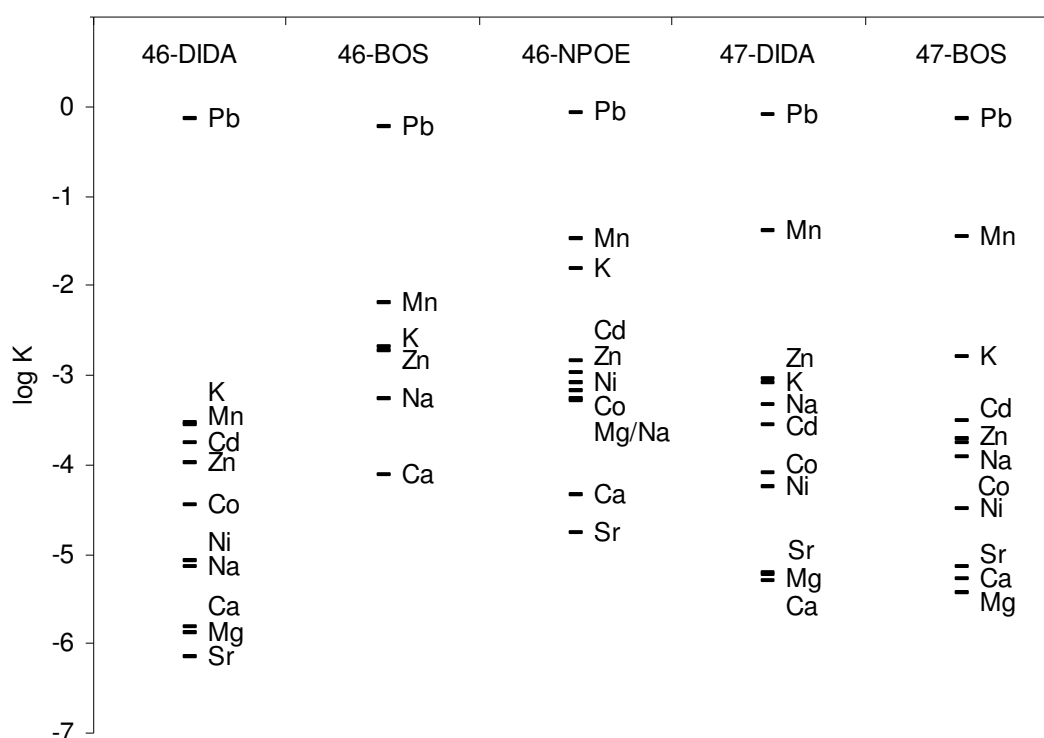


Abb. 46: Selektivitätskoeffizienten von **46-DIDA**, **46-BOS**, **46-NPOE**, **47-DIDA** und **47-BOS**.

4.5.7. pH-Wert Abhängigkeit

Die Untersuchungen der Ionophore in Flüssigmembran-Elektroden zielte bisher auf die Bestimmung verschiedener Größen, wie z. B. Anstieg, Nachweisgrenze und Selektivitätsverhalten, ab. Zum Schluss galt es noch die Frage zu beantworten, ob die Membranen im mittleren pH-Bereich (pH 3 – 5) einer wässrigen Lösung stabil sind, und ob das Potential eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert aufweist.

Die vielversprechendsten Membranen wurden deshalb auf ihre pH-Wert-Stabilität hin untersucht. Dabei handelt es sich um Membranen mit den Ionophoren **22**, **29**, **32** und **47**. Als Weichmacher wurden BOS bzw. DIDA verwendet. Die Membranen mit **22** wurden trotz guten Anstiegs der Kalibrierkurve und langer Lebensdauer nicht mit analysiert, da nur die DIDA-Membran zuverlässige Resultate lieferte. Die BOS-Membran wies nur eine ungenügende Steigung mit einer entsprechend schlechten Nachweisgrenze auf. Es war wichtig zu zeigen, dass die pH-Wert-Stabilität unabhängig vom Weichmacher in der Membran ist.

Alle Messungen wurden nach einer Konditionierungszeit von 24 h in einer 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in einem pH-Bereich von 3 – 5 durchgeführt. Ein größerer pH-Wert ist nicht effektiv, da Kupferhydroxide bzw. -carbonate ausfallen und sich die Konzentration der freien Cu^{2+} -Ionen stark ändert. In diesem Fall wäre das Potential von zwei Faktoren abhängig und ein direkter Zusammenhang wäre nicht mehr zweifelsfrei gegeben.

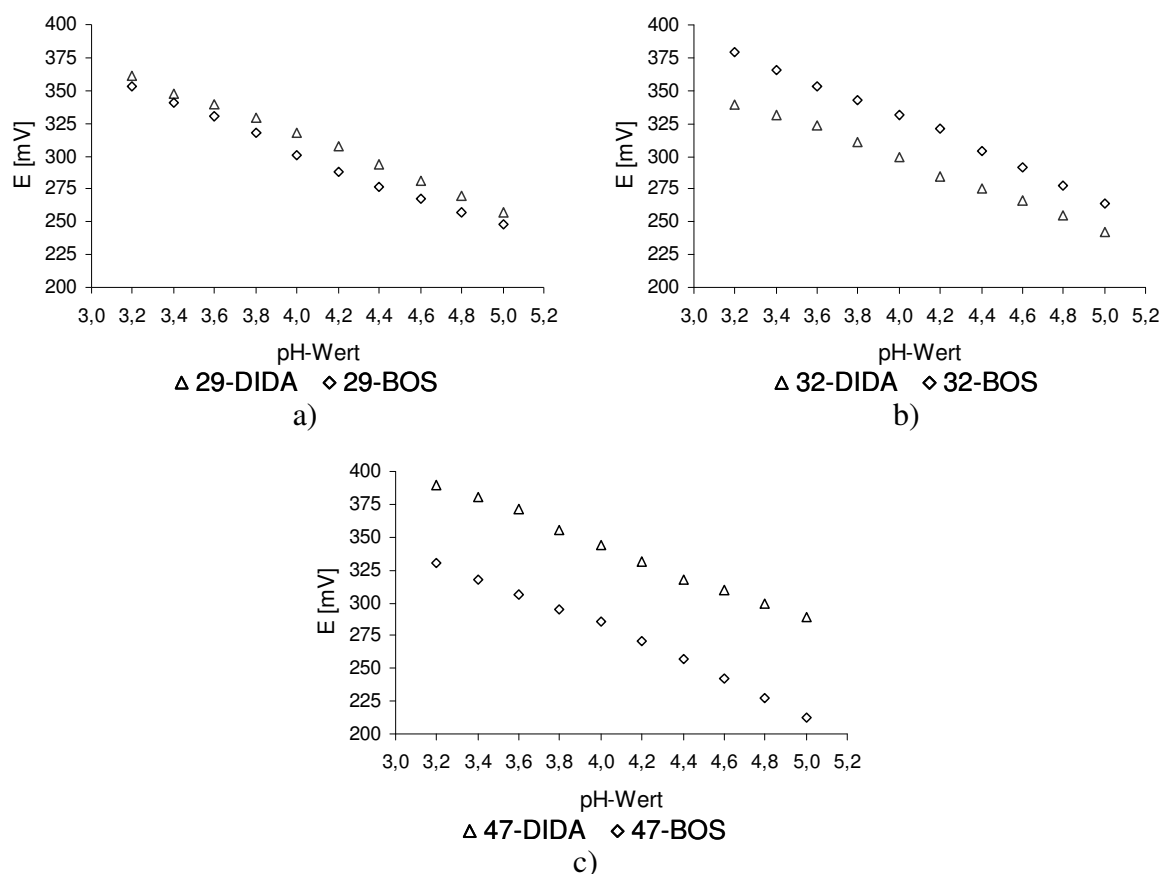


Abb. 47: Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Konditionierungszeit von 1 Tag in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von a) **29**-DIDA und **29**-BOS, b) **32**-DIDA und **32**-BOS und c) **47**-DIDA und **47**-BOS.

In **Abb. 47** sind die Abhängigkeiten des Potentials gegenüber den pH-Werten aufgezeigt. Es handelt sich bei allen untersuchten Membranen der Ionophore **29** und **32** um einen linearen Zusammenhang. Es gibt dabei keinen Unterschied zwischen den beiden Weichmachern. Die Membran wird bei den Messungen im angegebenen pH-Bereich nicht beschädigt, was durch die mehrmalige Messungen bestätigt wurde. Bei dem Ionophor **47** existiert kein perfekt idealer linearer Zusammenhang, was sich ungünstig auf den Einsatz bei der exakten Bestimmung der Kupfer-Konzentration in wässrigen Systemen auswirken würde.

4.5.8. Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Verhalten der einzelnen Verbindungsklassen diskutiert; im folgenden soll eine zusammenfassende Betrachtung die Ergebnisse weiter verdeutlichen und die Moleküle herausheben, die als kommerzielle Ionophore Verwendung finden können.



Abb. 48: Fotografie einer spröden DBP-Membran mit Loch.

Bei der Herstellung der Membranen wurden vier Weichmacher verwendet. Es handelt sich dabei um DBP, NPOE, DIDA sowie BOS. Membranen, die den Weichmacher DBP enthielten, waren für gewöhnlich sehr spröde. In **Abb. 48** ist eine entsprechende gerissene Membran gezeigt. Sie zeigten weder ein gutes Ansprechverhalten während der Kalibration noch eine passable Nachweisgrenze. NPOE gehört ebenfalls zu den eher ungünstigen Weichmachern, denn aufgrund seiner verhältnismäßig geringen Lipophilie kommt es zum Auswaschen aus der Membran und einem Verlust der Funktion als Lösungsmittel des Ionophors. Eine entsprechende Langzeitstabilität dieser Elektroden kann nicht gegeben werden, so dass dieser Weichmacher ebenfalls nicht relevant für den kommerziellen Einsatz der geeigneten Ionophore ist. Membranen mit den beiden anderen Weichmachern, DIDA und

BOS, zeigten mit den Ionophoren, in denen eine Koordination stattgefunden hat, stets ein sehr gutes Ansprechverhalten sowie eine entsprechend gute Nachweisgrenze. Infolge der hohen Lipophilie dieser Weichmachers wird ein Auswaschen verhindert und die Langzeitstabilität der Membran ist gewährleistet.

Betrachtet man nun die Konzentrationen der beiden Konditionierungslösungen, wird deutlich, dass die 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nicht als Konditionierungslösung geeignet ist. Es kommt bereits nach etwa einem Tag der Konditionierung zu Blaufärbungen der Membran. Die potentiometrischen Messungen bestätigen den visuellen Eindruck, einer Absättigung der Membran mit Kupfer-Ionen. Die zweite Konditionierungslösung hatte eine Konzentration von 10^{-3} M, welche in der Literatur als Standardkonzentration bei der Konditionierung gilt. Mit dieser Lösung wurden die besten Ergebnisse erzielt.

Von den sechs oben diskutierten, verschiedenen Molekültypen eignen sich vier als selektive Kupfer-Ionophore. Die Verbindungen, die zum einem auf 2-Diethylaminoethylamin (**11**) und zum anderen auf 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (**34**) beruhen sind nicht geeignet. Das liegt unter anderen daran, dass die Ionophore **24** – **26** eine ungenügende Anzahl an koordinationsfähigen Atomen aufweisen, um, eingebunden in einer Membran, die Konzentration an Kupfer-Ionen zuverlässig anzuzeigen. Bei den 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanderivaten ist das Gegenteil der Fall. Hier tritt eine irreversible Komplexierung mit den Kupfer-Ionen auf, so dass es zu einem ungenügenden Ansprechverhalten der Membran kommt. Die anderen vier Molekültypen in Verbindung mit den Weichmachern DIDA und BOS zeigten einen sehr guten Nernstanstieg und eine Nachweisgrenze, die im geforderten Bereich von 10^{-5} bis 10^{-6} M lag. Der limitierende Faktor bei den verbliebenen zwölf Molekülen ist die Lipophilie. So scheiden alle Ionophore mit *tert*-Butylfunktionalitäten aus. Ebenso sind die Verbindungen **22** und **23** nicht als kommerzielle Ionophore geeignet, da mit **22** nur die DIDA-Membran reproduzierbare Werte in der Langzeitstabilitätsmessung liefert. Verbindung **23** weist nach der Konditionierung eine Braunfärbung der Membran auf. Man kann davon ausgehen, dass es durch die zusätzlichen vier Ethyleinheiten an der Alkylkette zur Verknäulung im Molekül und somit zur Einlagerung von Kupferderivaten kommt, die den Ionentransport verhindern. Das ist auch bei den beiden Membranen mit **33** der Fall. Aus dieser Verbindungsklasse basierend auf Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) hat sich **32** als besonders geeignet für ISE herauskristallisiert. Die zusätzlichen Ethyleinheiten stören bei Ionophor **47** offenbar nicht. Aufgrund der höheren Lipophilie gegenüber Verbindung **46** ist diese Elektrode langzeitstabiler. Durch das sehr gute Ansprechverhalten und die niedrige Nachweisgrenze ist dieses Ionophor sehr gut für die Bestimmung von Kupfer in wässrigen Systemen geeignet. Als Problem stellt sich

nur die geringe Diskriminierung von Mangan-Ionen heraus. Hier sollte man im Einzelfall entscheiden, ob ein Einsatz in der Schwimmbadtechnik sinnvoll ist oder nicht. Es sind bereits in der Literatur eine Vielzahl von Komplexen beschrieben, die auf die bevorzugte Koordination zu Sauerstoff an Mangan, besonders bei Carboxylaten hinweisen.⁹² Dass es zu einer erhöhten Koordination von Mangan-Ionen kommt, ist schlüssig, wenn man sich die Ausrichtung des Ionophores in der Membran vorstellt. Dabei kann man davon ausgehen, dass der Seitenarm, der die Etherfunktionalität trägt, in die wässrige Phase hineinragt, und die Carboxylatgruppen sich ebenfalls in der Nähe der Grenzfläche befinden. Da Mangan in einer Konzentration bis zu 50 µg/L, in manchen Gebieten sogar in einer Konzentration von 200 µg/L, vorkommt⁸⁹ stellt hier die mangelnde Diskriminierung ein Problem beim Einsatz der Elektrode für die Bestimmung des Kupfergehaltes in Schwimmbädern dar.

Da von den Verbindungen, die auf dem Morpholingerüst basieren, wegen der geringen Lipophilie nur **29** untersucht wurde, kann man keinen direkten Vergleich innerhalb der Verbindungsklasse anstellen; dennoch ist das Verhalten des Ionophores in der Elektrode trotz der verhältnismäßig geringen Lipophilie beispielgebend. Auch hier herrscht eine nicht so wünschenswerte Toleranz von Mangan-Ionen vor, was den praktischen Einsatz stören könnte. Die drei Ionophore **29**, **32** und **47** wurden auf ihre pH-Wert-Stabilität hin untersucht. Es zeigte sich bei den Ionophoren **29** und **32** eine lineare Abhängigkeit des Potentials vom pH-Wert. Die Elektroden sind stabil im pH-Wert-Bereich von 3 – 5, und es kommt zu keinen irreversiblen Schäden am System. Die Messungen waren stets reproduzierbar. Molekül **47** zeigte keinen idealen Kurvenverlauf, so dass der pH-Wert einen etwas größeren Einfluss auf die Membran hat, als bei den anderen Ionophoren.

Von Interesse ist nun der Vergleich der bisherigen kommerziellen Kupfer-Ionophore mit den drei neu synthetisierten Molekülen. In **Tab. 6** sind das Ansprechverhalten, die Nachweisgrenze und das potentiometrische Selektivitätsverhalten angegeben. Es fällt zunächst auf, dass die Zusammensetzungen der kommerziellen Membranen deutlich von den in dieser Arbeit verwendeten abweichen. Das liegt daran, dass im Rahmen dieser Dissertation verschiedene Membranzusammensetzungen getestet wurden und sich die niedergeschriebene Zusammensetzung am besten bewährt hat. Trotz dieser Unterschiede ist der Anstieg aller Membranen nahezu identisch. Auch die Nachweisgrenzen liegen in etwa im selben Größenbereich. In diesen Punkten unterscheiden sich die Membranen nicht sehr voneinander. Etwas größere Abweichungen gibt es in den Selektivitätskoeffizienten. Es lässt sich im Allgemeinen ein Trend ablesen, wie z. B. die mangelnde Diskriminierung der Blei-Ionen oder eine sehr gute Diskriminierung von beispielsweise Cadmium- oder Nickel-Ionen. Es sei zudem noch einmal

angemerkt, dass man ohne weiteres nicht die beiden Messmethoden MSM und SSM miteinander vergleichen kann, da gewöhnlich die SSM die schlechteren Werte liefert, dafür einfacher und schneller durchzuführen ist.⁴⁸ Es kann festgetelt werden, dass es gelungen ist, im Vergleich zu den bisher kommerziell erhältlichen Ionophoren, konkurrenzfähige Amine zu synthetisieren, die sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Der ganz große Vorteil liegt bei den hier beschriebenen Ionophoren, wie schon erwähnt, in der verhältnismäßig einfachen Synthese.

Tab. 6: Vergleich der kommerziellen Ionophore VIa und VIII sowie der neu synthetisierten Ionophore **29**, **32** und **47** untereinander.

Membran-zusammensetzung	Anstieg in mV/Dekade	Nachweisgrenze in M	Selektivitäten $\log K_{Cu,J}^{pot}$
VIa (6.9 %) NPOE (34.3 %) KTPClPB (1.6 %) PVC (57.2 %)	28 – 29	$1.4 \cdot 10^{-7}$	MSM: Pb^{2+} , -0.8; Zn^{2+} , -2.3; K^+ , -2.4; Mn^{2+} , -2.5; Na^+ , -2.7; Ni^{2+} , -3.2; Ca^{2+}/Mg^{2+} , -3.6; Sr^{2+} , -3.7; Co^{2+} , -4.0; Cd^{2+} , -4.4
VIII (0.5 %) NPOE (65.9 %) NaTFPB (0.4 %) PVC (33.2 %)	33	$1 \cdot 10^{-7}$	SSM: Pb^{2+} , -1.8; Zn^{2+} , -2.7; K^+ , -4.7; Na^+ , -4.6; Ca^{2+} , -4.6; Mg^{2+} , -6.3; Cd^{2+} , -3.3
29 (3.0 %) DIDA (60.0 %) NaTPB (2.0 %) PVC (35.0 %)	28	$9.3 \cdot 10^{-5}$	SSM: Pb^{2+} , -0.1; Zn^{2+} , -3.2; K^+ , -1.9; Mn^{2+} , -1.7; Na^+ , -3.5; Ni^{2+} , 4.6; Ca^{2+} , -4.8; Mg^{2+} , -5.5; Sr^{2+} , -5.1; Co^{2+} , -3.4; Cd^{2+} , -3.3
29 (3.0 %) BOS (60.0 %) NaTPB (2.0 %) PVC (35.0 %)	30	$9.4 \cdot 10^{-6}$	SSM: Pb^{2+} , -0.1; Zn^{2+} , -3.3; K^+ , -2.4; Mn^{2+} , -1.2; Na^+ , -2.8; Ni^{2+} , 3.4; Ca^{2+} , -4.8; Mg^{2+} , -5.1; Sr^{2+} , -4.6; Co^{2+} , -1.4; Cd^{2+} , -3.2
32 (3.0 %) DIDA (60.0 %) NaTPB (2.0 %) PVC (35.0 %)	27	$2.0 \cdot 10^{-6}$	SSM: Pb^{2+} , -0.3; Zn^{2+} , -1.8; K^+ , -2.7; Mn^{2+} , -2.8; Na^+ , -3.7; Ni^{2+} , 3.3; Ca^{2+} , -4.0; Mg^{2+} , -5.0; Sr^{2+} , -5.5; Co^{2+} , -3.1; Cd^{2+} , -3.9
32 (3.0 %) BOS (60.0 %) NaTPB (2.0 %) PVC (35.0 %)	27	$8.4 \cdot 10^{-5}$	SSM: Pb^{2+} , -0.2; Zn^{2+} , -2.7; K^+ , -3.5; Mn^{2+} , -3.0; Na^+ , -5.4; Ni^{2+} , 3.8; Ca^{2+} , -4.7; Mg^{2+} , -5.6; Sr^{2+} , -5.3; Co^{2+} , -3.1; Cd^{2+} , -4.0
47 (3.0 %) DIDA (60.0 %) NaTPB (2.0 %) PVC (35.0 %)	27	$9.7 \cdot 10^{-6}$	SSM: Pb^{2+} , -0.1; Zn^{2+} , -3.0; K^+ , -3.1; Mn^{2+} , -1.4; Na^+ , -3.3; Ni^{2+} , 4.3; Ca^{2+} , -5.3; Mg^{2+} , -5.2; Sr^{2+} , -5.2; Co^{2+} , -4.1; Cd^{2+} , -3.6
47 (3.0 %) BOS (60.0 %) NaTPB (2.0 %) PVC (35.0 %)	27	$2.4 \cdot 10^{-5}$	SSM: Pb^{2+} , -0.1; Zn^{2+} , -3.7; K^+ , -2.8; Mn^{2+} , -1.5; Na^+ , -3.8; Ni^{2+} , 4.5; Ca^{2+} , -4.7; Mg^{2+} , -5.6; Sr^{2+} , -5.3; Co^{2+} , -3.9; Cd^{2+} , -3.5

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich aus der Vielzahl von synthetisierten Ionophoren drei als besonders geeignet herausgestellt haben. Aufgrund von Voruntersuchungen, wie Bestimmung der Lipophile und UV/Vis-Untersuchungen, war es möglich, eine Vorselektion durchzuführen.

5. Theoretischer Teil – Katalyse

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin Moleküle zu synthetisieren, die eine zunehmende Anzahl von Endgruppen mit katalytischer Aktivität besitzen. Dazu wurden verschiedene Moleküle dargestellt, die eine bis fünf Endgruppen tragen. Dies sollte bereits ausreichen um kumulative Effekte in der Katalyse zu beobachten.

Die hier vorgestellten Moleküle basieren alle auf Amid-Bausteinen und fügen sich damit in die Reihe der unter dem **Kapitel 4** vorgestellten Ionophore mit in das Gesamtbild ein. Die Moleküle mit drei und mehr funktionellen Endgruppen werden gemeinhin als PAMAM (Polyamidoaminen) bezeichnet. Zunächst werden fünf Moleküle synthetisiert, die als funktionelle Endgruppe einen monodentaten Diphenylphosphinoferrocen-Baustein tragen, welcher im Anschluss mit Allylpalladium komplexiert wurde. Die Wahl fiel auf dieses Metallfragment, da Palladium ein sehr gutes und weit verbreitetes Katalysatormetall ist und ein Komplex benötigt wurde, der sich monodentat an das Phosphoratom koordiniert, um zu gewährleisten, dass die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren mit der Anzahl der Endgruppen im Molekül konform ist.

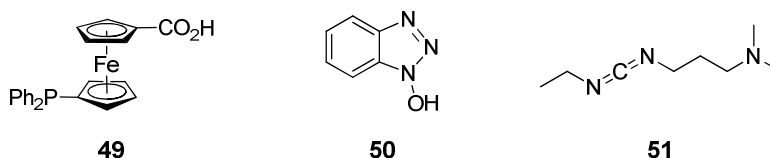
Bei den katalytischen Untersuchungen stand unter andern durch die Voruntersuchungen (5.2.) die Suzuki-Miyaura-Reaktion im Zentrum des Interesses. Da sie außerordentlich nützlich zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten ist. Gegenüber vergleichbaren Kreuzkupplungsreaktionen zeichnet sich die Suzuki-Miyaura-Reaktion durch eine einfache Zugänglichkeit und Ungiftigkeit der benötigten Borane, deren Kompatibilität mit zahlreichen funktionellen Gruppen und die Toleranz gegenüber Feuchtigkeit aus.

5.1. Synthese

5.1.1. Synthese der Diphenylphosphinoferrocen-funktionalisierten Amidoamine (52 – 60)

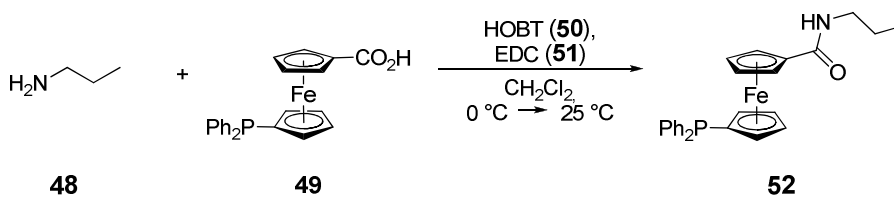
Die Carbodiimid-Kupplung ist eine bewährte Methode zur Knüpfung von Amidbindungen.⁹³ Dabei setzt man zunächst die Carbonsäure mit dem Carbodiimid in Gegenwart von HOBT (Hydroxybenzotriazol, **50**) um. Es existiert eine Vielzahl von Carbodiimiden; bei der Synthese von Amiden beschränkt man sich in der Literatur jedoch meist auf zwei, die beide erstmalig in den 60er Jahren zur Kupplung eingesetzt wurden. Zum einen handelt es sich um

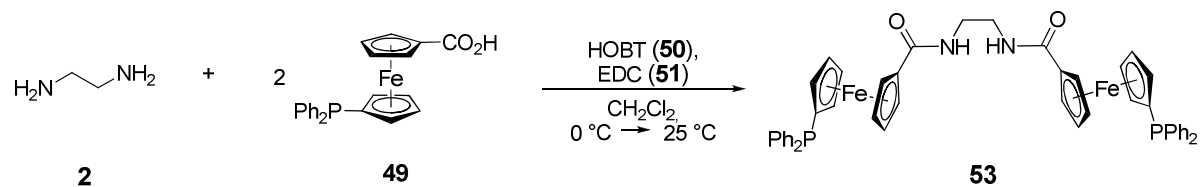
DCC (Dicyclohexylcarbodiimid)⁹⁴ und zum anderen um EDC (N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid, **51**).⁹⁵ DCC wird in der Literatur häufiger verwendet, es ist wesentlich preisgünstiger als EDC, aber durch seine Konsistenz nicht so gut handhabbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich EDC als Reaktant verwendet.



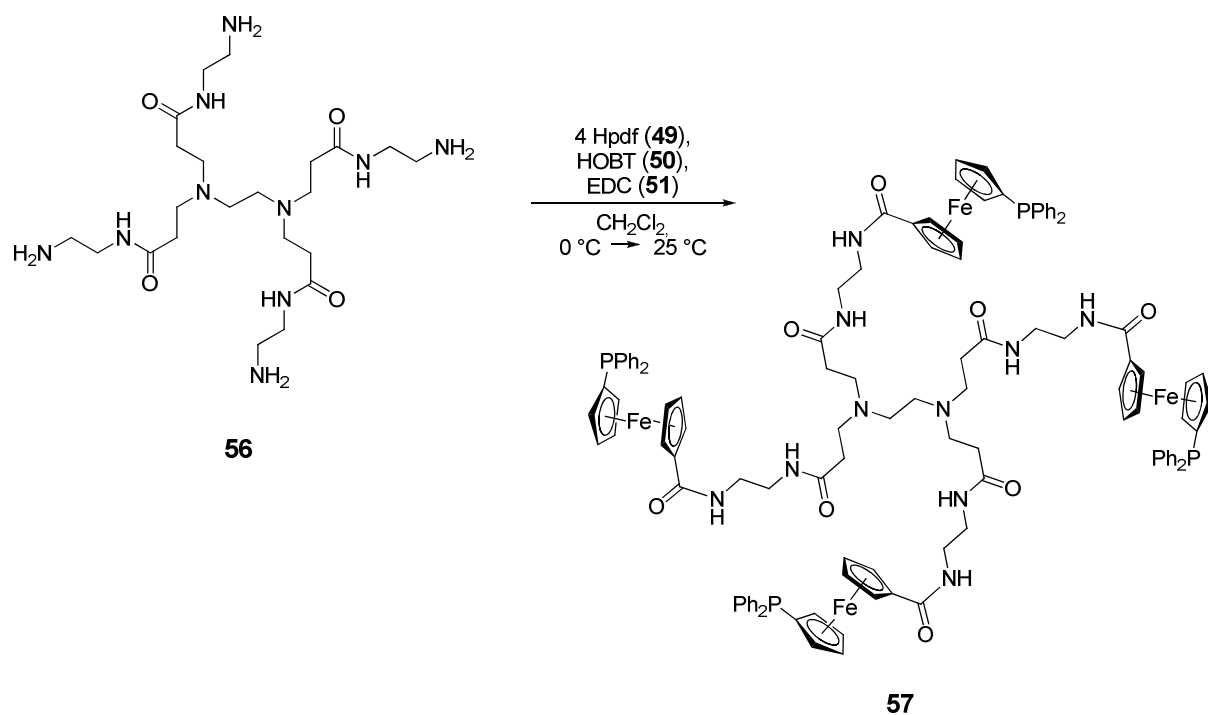
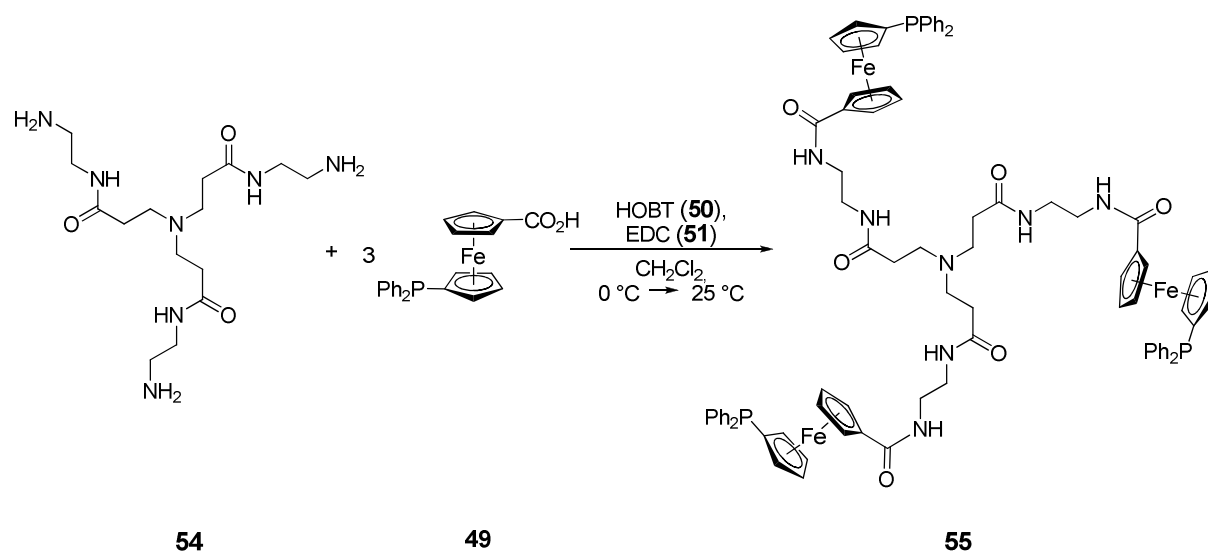
Das Carbodiimid (**51**) und das 1-Carbonsäure-1'-(Diphenylphosphino)ferrocen (**49**) reagieren zu einem Acylisoharnstoff, dessen Reaktivität mit dem entsprechenden Anhydrid der Säure zu vergleichen ist. Dieser reagiert mit HOBT (**50**) zu einem Aktivester, der mit dem Amin das entsprechende Amid bildet. Als Nebenprodukt entsteht das äußerst stabile Harnstoffderivat N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylharnstoff.

Auf diese Art und Weise lassen sich die entsprechend funktionalisierten Amide synthetisieren. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur bei der Acylisoharnstoffsynthese bei 0 °C liegt, da es sonst zu unerwünschten Nebenprodukten kommt und sich die Ausbeute minimiert. Nach Zugabe desamins wird das Reaktionsgemisch auf 25 °C erwärmt und mittels Säulenchromatographie gereinigt. Es wird in der Literatur oft aufgezeigt, dass es sinnvoll ist, das Harnstoffderivat mit wässrigen Lösungen auszuwaschen. In der Praxis führt dies zu erhöhten Ausbeuteverlusten und irreversibler Koordination von Wassermolekülen an die Amidbindungen. Bei allen ferrocenfunktionalisierten Amiden benutzt man bei der säulenchromatographischen Reinigung ALOX als stationäre Phase. Bei den Produkten muss man mit zunehmender Endgruppenanzahl und der damit verbundenen Zunahme der Amidfunktionalitäten im Molekül einen immer polarerer Eluenten verwenden.

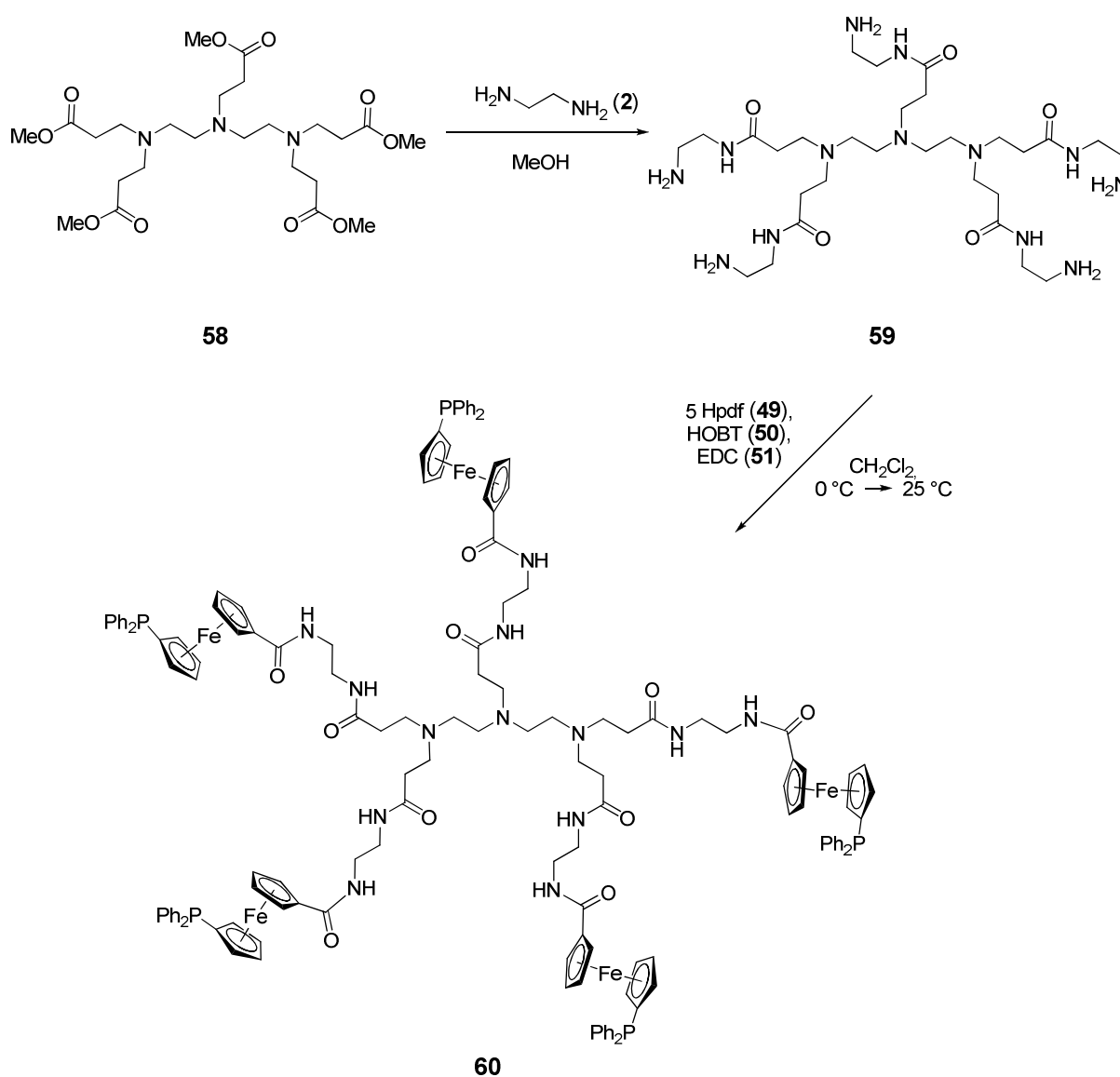




Bei Verbindung **52** ist als Eluent CH_2Cl_2 optimal um das Produkt zu reinigen. Im Gegensatz dazu muss man bereits bei **53** mit einem Lösungsmittelgemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ im Verhältnis von 50:1 arbeiten. Beide Verbindungen können mit Ausbeuten um die 80 % als orangefarbene amorphe Feststoffe in hoher Reinheit isoliert werden.



Bei den Molekülen **55** und **57** ändert sich das Eluentenverhältnis von CH_2Cl_2 zu EtOH weiter von 40:1 bis auf 30:1. Die Ausbeute sinkt bei diesen Synthesen bis auf 50 %. Ein Grund sind dabei die noch vorhandenen Ethylendiaminmoleküle, die bei der Darstellung von **54** und **56** nach der Syntheseroute von Tomalia, auf Grund der starken intermolekularen Wechselwirkungen nicht vollständig entfernt werden konnten.⁶⁸ Ein weiterer Grund ist darin zu sehen, dass es mit zunehmender Anzahl der Endgruppen zu Fehlstellen im Molekül kommt und man eine aufwändige säulenchromatographische Reinigung durchführen muss. Nicht selten musste das gewünschte Produkt dreimal säulenchromatographisch gereinigt werden, bis man eine elementaranalysenreine Verbindung vorliegen hat.



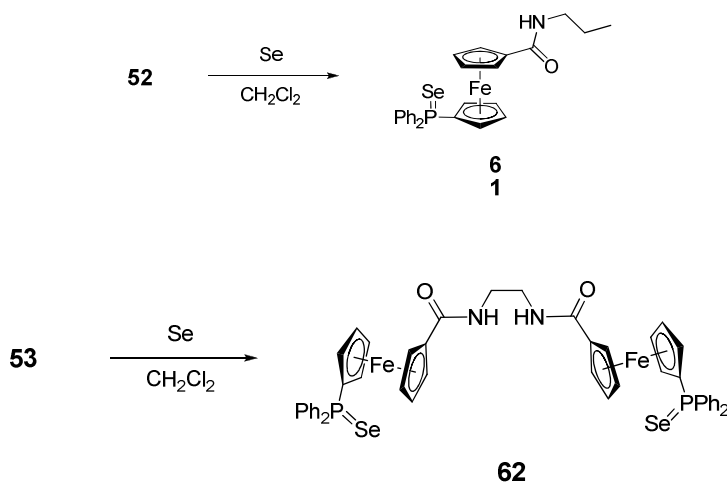
Um Moleküle zu erhalten, die noch mehr funktionelle Endgruppen tragen, geht man von **58** aus, welches nach Zhang *et al.*⁹⁶ aus Bis-(2-aminoethyl)amin mit Methylacrylat hergestellt

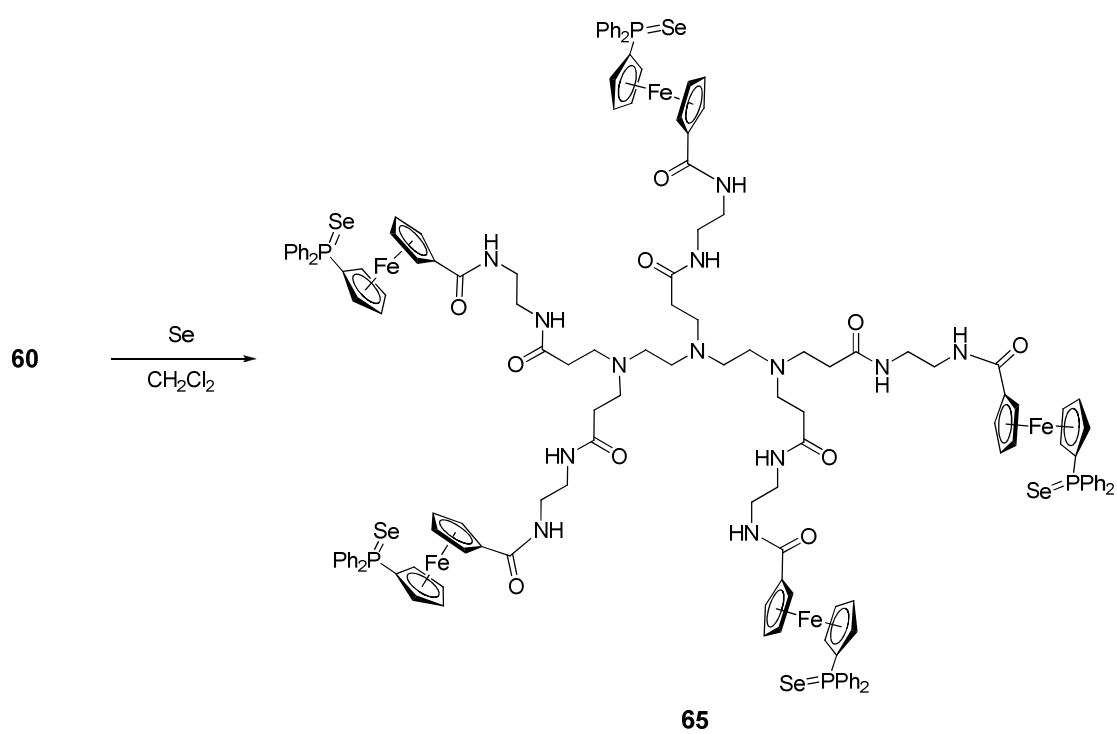
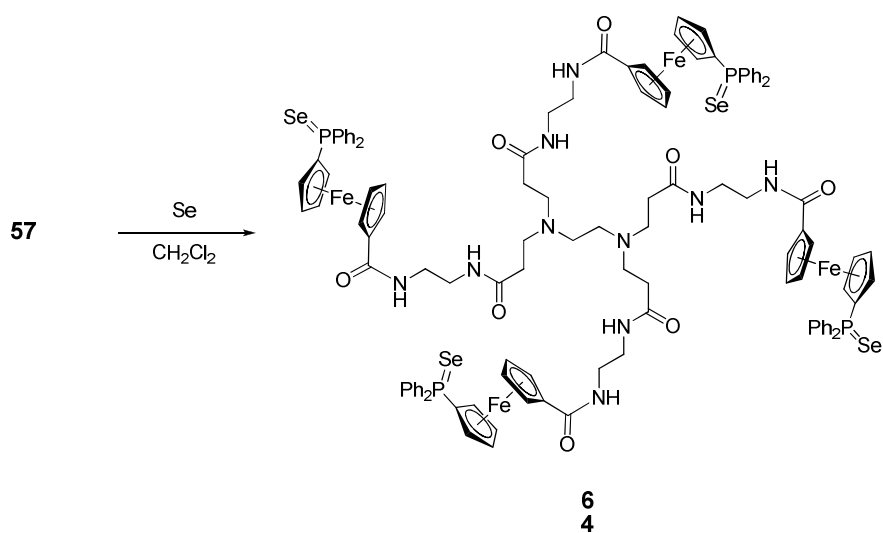
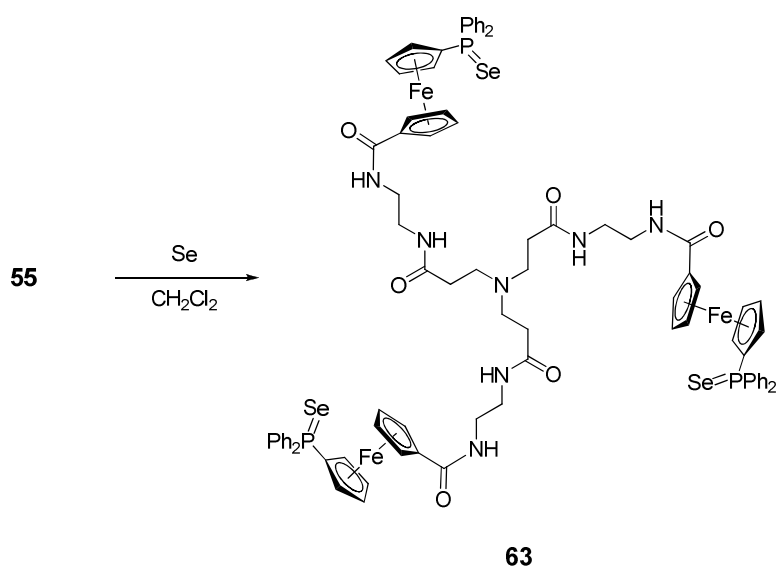
wurde und dann, erstmalig im Rahmen dieser Arbeit, mit Ethylendiamin (**2**) weiter umgesetzt wurde. Man erhält ein hochviskoses Öl, bei dem die nahezu vollständige Entfernung des überschüssigen Ethylendiamins nur durch wiederholtes Aufnehmen in MeOH und Abdestillieren des Lösungsmittels gelungen ist. Im Anschluss daran setzte man das Amin **59** mit 1-Carbonsäure-1'-(Diphenylphosphino)ferrocen (**49**) unter den oben genannten Bedingungen um. Man erhält erstmals ein PAMAM-Molekül, welches fünf funktionelle Endgruppen trägt. In der Literatur geht man stets sofort zum „sechs-armigen“ PAMAM über. Auch hier gestaltet sich die Aufarbeitung zum Problem. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt mit einem CH₂Cl₂/EtOH-Gemisch im Verhältnis 20:1 und musste viermal wiederholt werden, bis alle Nebenprodukte entfernt waren, und man ein elementaranalysenreines Produkt vorliegen hatte, dadurch sank die Ausbeute bis auf 30 %.

5.1.2. Synthese der Selenophosphane (**61** – **65**)

Da die so funktionalisierten Amide (**52**, **53**, **55**, **57** bzw. **60**) später als Präkatalysator eingesetzt werden sollen, ist es von Bedeutung, die σ -Donorfähigkeit des Phosphoratoms zu kennen. Um diese mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie ermitteln zu können, ist es notwendig, die entsprechenden Selenide darzustellen.

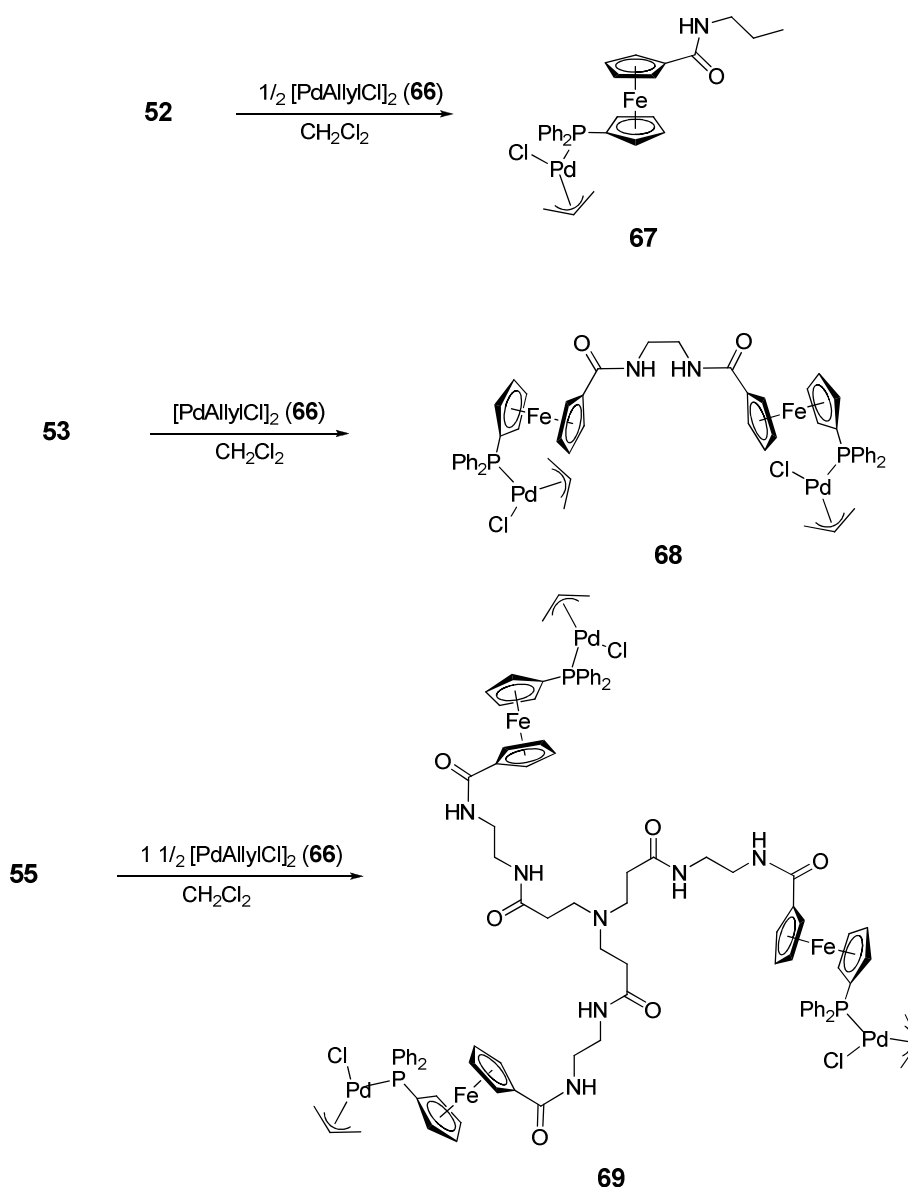
Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von **52**, **53**, **55**, **57** bzw. **60** mit einem Überschuss an elementarem Selen in CH₂Cl₂. Nachdem eine Stunde bei 25 °C gerührt wurde, filtriert man das überschüssige Selen ab und erhält die entsprechenden Selenophosphane **61** – **65** in quantitativer Ausbeute als orangefarbene amorphe Feststoffe in hoher Reinheit.

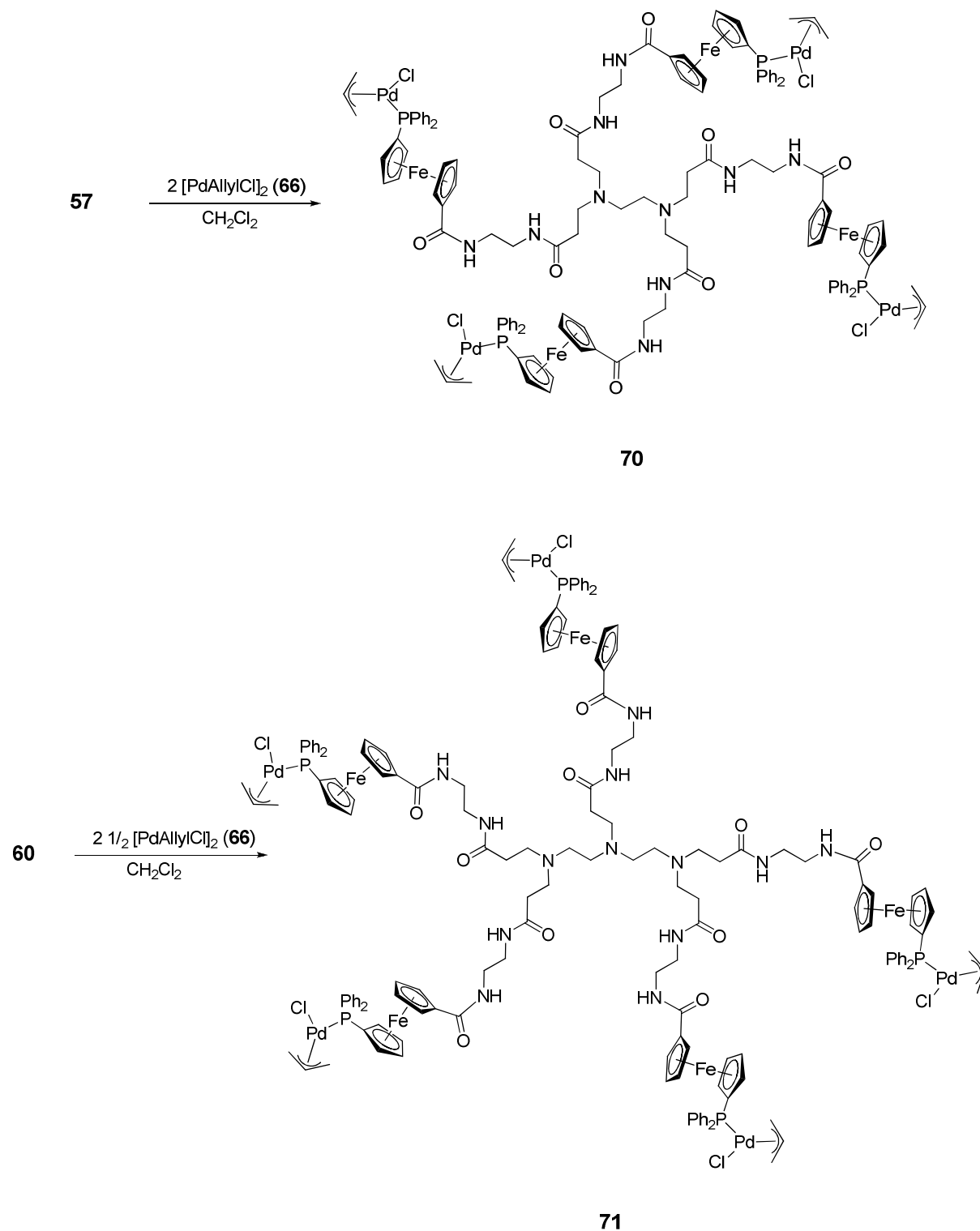




5.1.3. Komplexierung des Allyl-Palladium-Bausteins (67 – 71)

Die synthetisierten Verbindungen **52**, **53**, **55**, **57** bzw. **60** stellen aufgrund der freien Koordinationsstelle am Phosphor geeignete Bausteine dar, um Übergangsmetallkomplexfragmente anzubinden. Die so erhaltenen Verbindungen sollen als neuartige Katalysatoren Einsatz in der homogenen Katalyse finden. Es sollte ein Palladiumbasierender Präkatalysator hergestellt werden, da Palladium ein sehr vielfältiges Katalysatormetall ist. Von der Vielzahl der Kreuzkupplungsreaktionen war die Suzuki-Miyaura-Reaktion von besonderem Interesse. Aufgrund der Bestimmung der σ -donoreingeschaft, sollte diese Reaktion auch besonders geeignet sein. Da es sich bei den dargestellten Trägermaterialien **52** – **60** um Moleküle handelt, die an jedem Arm einen monodentaten Liganden tragen, fiel die Wahl des Übergangsmetall-komplexfragmentes auf $[\text{PdAllylCl}]_2$ (**66**), der nur eine freie Koordinationsstelle besitzt und analog der Literatur dargestellt wurde.⁹⁷





Die Darstellung der Verbindungen **67** – **71** erfolgte durch Umsetzung der entsprechend funktionalisierten Amide (**52**, **53**, **55**, **57** und **60**) mit einem Überschuss von **66**, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Durch Zugabe von *n*-Hexan wurde der gewünschte Palladium-Komplex nach drei Stunden Rühren bei 25 °C ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit *n*-Hexan gewaschen. Man erhält amorphe orangefarbene Feststoffe in sehr guten Ausbeuten.

5.2. Charakterisierung

Alle Verbindungen wurden mittels EA, FT-IR-Spektroskopie sowie ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Alle synthetisierten Substanzen stellen amorphe orangefarbene Feststoffe dar, so dass sie der Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht zugänglich sind. Aufgrund zu geringer Ionisation und starker Fragmentierung konnten mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie für alle ferrocenfunktionalisierten Substanzen keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden. Durch die sich wiederholenden, nahezu gleichartigen Struktureinheiten besitzen die in dieser Arbeit synthetisierten Moleküle im Vergleich untereinander sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften.

Die Bestimmung der exakten Zusammensetzung mittels Elementaranalyse ist in der Regel die am besten geeignete Methode für die Charakterisierung. Durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen kommt es zu Lösungsmittelinlagerungen im Molekül, so dass es zu geringen Abweichungen der Elementaranalysen zu den berechneten Werten kommt. Auch führen Defekte in der Molekülstruktur, wie z.B. das Fehlen einer Ferroceneinheit, in sehr vereinzelt Molekülen zu Abweichungen im Analyseergebnis. Dennoch sind die Werte der Elementaranalysen alle im Toleranzbereich, so dass sich diese Methode zur Charakterisierung und Reinheitsgradbestimmung dieser Verbindungen eignet.

Die IR-Spektren aller ferrocenfunktionalisierten Verbindungen weisen nur sehr wenig charakteristische Banden auf, wie z.B. die Amid- und P-C-Schwingungen. Zu den Amid-schwingungen gehören drei Banden – die C(O)-, NCO- und NH-Valenzschwingung. Die sogenannte Amid I-Bande ist sehr stark ausgeprägt und entspricht der C(O)-Schwingung für ein intramolekular wasserstoffverbrücktes Molekül bei einer Wellenzahl von $1633 - 1644\text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist konform mit den Literaturwerten.⁸² Die zweite charakteristische Amidbande wird als Amid II beschrieben und ist als stark ausgeprägte Bande stets bei 1538 cm^{-1} zu finden, was ebenfalls der Literatur entspricht.⁸² Die dritte Bande für Amide ist die sehr breite NH-Valenzschwingung bei 3000 cm^{-1} .

Des Weiteren weisen alle ferrocenfunktionalisierten Verbindungen eine scharfe Bande bei 1435 cm^{-1} auf. Diese entspricht der P-C-Valenzschwingung und ändert sich durch die Selenierung bzw. Komplexierung nur infinitesimal.

Bei den Selenophosphanen **61** – **65** erkennt man zusätzlich eine weitere starke Bande bei etwa 558 cm^{-1} . Diese kann der P=Se-Valenzschwingung zugeordnet werden und ist mit den Literaturwerten vergleichbar.⁹⁸

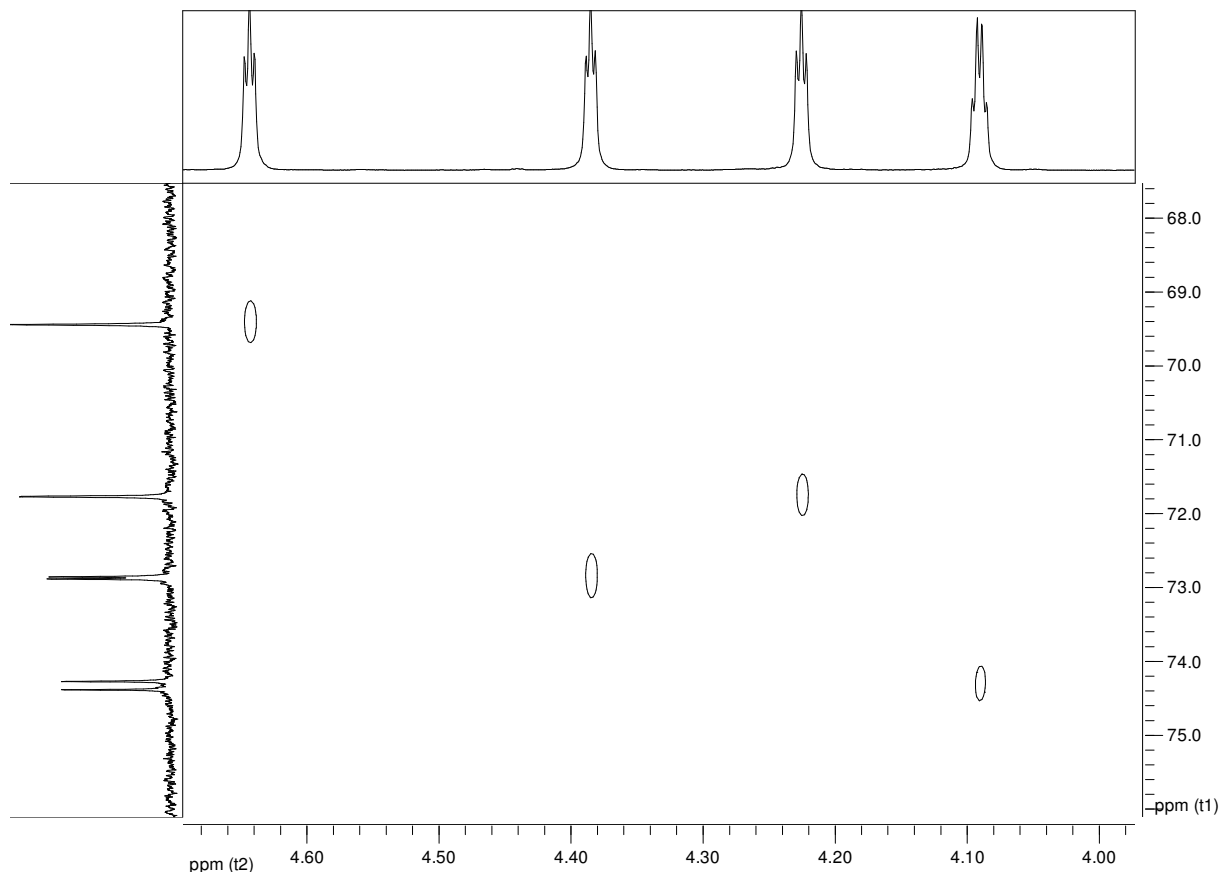


Abb. 49: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gs-HMQC-NMR-Spektrum zur Zuordnung der Ferrocenprotonen von **53**.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie ist aufgrund ihrer relativ hohen Empfindlichkeit im Vergleich zur ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie eine geeignete Methode zur Bestimmung der Reinheit der ferrocenfunktionalisierten PAMAM-Moleküle. Mit zunehmender Größe der Verbindungen, insbesondere der steigenden Anzahl der Methylen- und Amidfunktionalitäten und der daraus resultierenden inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen, kommt es zu Überlagerungen der einzelnen Strukturinkremente, die als komplizierte Multipletts im Spektrum vorliegen und eine exakte Zuordnung unmöglich machen. Die vier Signale der Protonen am disubstituiertem Ferrocen sind im Gegensatz zu den CH_2 -Protonen stets separiert im typischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 4.0 bis 4.9 ppm zu finden. Um eine genaue Zuordnung der Signale durchführen zu können, wurden die vier verschiedenen Cyclopentadienylprotonen durch das in **Abb. 49** dargestellte $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -gs-HMQC-NMR-Spektrum (gradient selected

heteronuclear multiple quantum correlation), welches eine einfache C-H-Korrelation darstellt, identifiziert.

Die Cyclopentadienylprotonen der Selenophosphanferrocene **61** – **65** sowie die palladiumhaltigen Systeme **67** – **71** weisen eine deutliche Verschiebung der vier Multipletts im Vergleich zu den freien PAMAM-Phosphanen **52**, **53**, **55**, **57** und **60** auf. Die Verschiebungen liegen alle im erwarteten Bereich. Eine Gegenüberstellung der Verschiebung der C₅H₄-Protonen des Ferrocens der Verbindungen **52**, **61** und **67** ist in **Abb. 50** dargestellt.

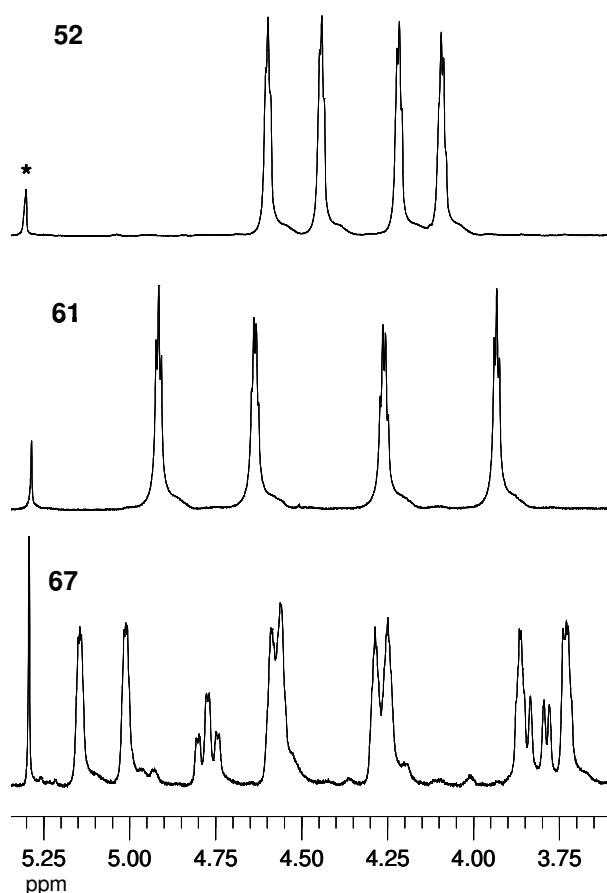


Abb. 50: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebung der C₅H₄-Protonen des Ferrocens der Verbindungen **52**, **61** und **67**; * CH₂Cl₂ als Referenz.

Besonders auffällig ist die Verdopplung der Signale für die Cyclopentadienylprotonen bei Verbindung **67**. In Temperaturexperimenten der Protonen-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Signalaufspaltung und -anzahl bei Zunahme der Temperatur stetig zurückging, so dass bei 40 °C die erwarteten vier Signale beobachtet wurden. Als Grund für die separate Signallage der acht Protonen sind sterische Effekte zu nennen. Man kann davon

ausgehen, dass es aufgrund einer Dimerbildung im Molekül **67** dazu kommt, dass die acht Protonen chemisch bzw. magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Bei den Molekülen mit mindestens zwei Ferrocenphosphanen (**68** – **71**) wurde diese Besonderheit nicht beobachtet.

Im Gegensatz zur den Protonen-NMR-Spektren der ferrocensubstituierten Verbindungen erscheinen die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stets separiert zueinander. Die Zuordnung der einzelnen Signale ist aufgrund von Vergleichen mit den literaturbekannten und in unserer Arbeitsgruppe neu synthetisierten Verbindungen⁹⁹ unproblematisch. Besonders charakteristisch ist der Carbonylkohlenstoff bei einer chemischen Verschiebung von etwa 172 ppm, welche nahezu unabhängig von der unterschiedlichen Substitution am Phosphor ist. Aufgrund der Kopplung des Phosphors mit den benachbarten Kohlenstoffatomen war eine Zuordnung der Kohlenstoffatome im Phenylring und im entsprechend substituierten Cp-Ring möglich. Konträr dazu ist eine exakte Zuordnung der beiden CH-NH-Signale bei den Verbindungen **55**, **57** und **60** nicht mehr zweifelsfrei möglich, da sie nur einen Abstand in der chemischen Verschiebung von etwa 0.5 ppm haben. Die Selenierung der Phosphane hat keine signifikante Auswirkung auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der Verbindungen **61** – **65** im Spektrum. Nach der Umsetzung mit $[\text{PdAllylCl}]_2$ (**66**) treten zwei zusätzliche Signale im Spektrum auf. Sie liegen bei einer chemischen Verschiebung von 62 ppm für CH_2 bzw. 118 ppm für den inneren Kohlenstoff des Allylfragmentes (CH). Da es sich nur um zwei Signale der drei Allylkohlenstoffatome handelt, liegt eine η^3 -Koordination des Palladiums vor. Die Lage der Allylkohlenstoffsignale steht in Kongruenz mit dem freien $[\text{PdAllylCl}]_2$ (**66**), welches zwei Signale bei 63.1 bzw. 111.3 ppm aufweist.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ist ein sehr geeignetes Mittel zur Beurteilung der Produkte. Die Spektren sollten alle nur ein einziges Signal für das einzelne Phosphoratom aufweisen. Bei den Verbindungen **52**, **53**, **55**, **57** und **60** findet man bei einer chemischen Verschiebung von -19 ppm ein Signal, welches charakteristisch für ein solches Phosphan ist. Durch die Selenierung des Phosphoratoms kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des Signals zu etwa 31 ppm. Auf Grund des ^{77}Se -Isotopes kommt es zur Ausbildung von Satelliten im Spektrum. Die Kopplungskonstante gilt als Maß für die Basizität von Phosphanen.¹⁰⁰ In Bezug auf den Einsatz als Katalysatoren ist es von Interesse, die σ -Donor-Eigenschaften der Phosphane abzuschätzen. Dabei korreliert die Zunahme der Kopplungskonstante mit der Zunahme des s-Charakters des Orbitals des freien Elektronenpaares. Demzufolge sind Seleno-Phosphane mit kleiner Kopplungskonstante als „gute“ σ -Donoren anzusehen¹⁰⁰ und gut geeignet als

Katalysator in der Suzuki-Miyaura-Reaktion, welche im Rahmen dieser Arbeit mit den Verbindungen **61** – **65** durchgeführt wurde. Alle erhaltenen Ergebnisse sind in **Abschnitt 6.4.** näher aufgeführt und diskutiert. Elektronenziehende Gruppen bewirken eine Zunahme der Kopplungskonstante, wohingegen elektronenschiebende und sperrige Gruppen eine Abnahme hervorrufen.¹⁰¹

In **Tab. 7** sind einige Kopplungskonstanten eines bekannten Selenophosphanes und der dargestellten Selenophosphane **61** – **65** aufgezeigt. Dabei stellt PPh₃ den literaturbekannten Präkatalysator dar, der später als Referenz hinzugezogen wird.

Tab. 7: ³¹P⁷⁷Se-Kopplungskonstanten unterschiedlicher Selenophosphane gemessen in CDCl₃.

Selenophosphan	¹ J _{PSe} [Hz]
Se=PPh ₃ ¹⁰²	731
61	720
62	724
63	722
64	724
65	723

Vergleicht man diese Beträge z. B. mit dem literaturbekannten Selenophosphan (Se=PPh₃) so ist erkennbar, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Systeme über gute σ-Donoreigenschaften verfügen. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente werden im **Abschnitt 5.3.** erörtert.

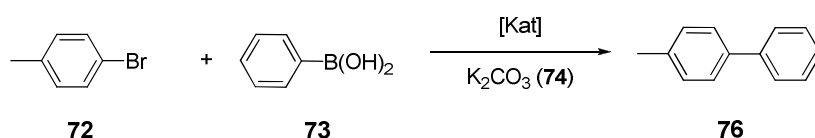
Der Vollständigkeit halber seien noch die ³¹P-Signale, der mit Palladium komplexierten Verbindungen **67** – **71**, bei einer chemischen Verschiebung von 11 ppm genannt. Ein Fehlen des Signals des freien Phosphoratoms bei -19 ppm zeigt den vollständigen Umsatz der Komplexbildung an.

Anhand der Diskussion der einzelnen Verbindungsklassen und der daraus resultierenden chemischen Erkenntnisse wird deutlich, wie wichtig die NMR-Spektroskopie und besonders in diesem Fall die ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie ist.

5.3. Katalyse – Suzuki-Miyaura-Reaktion

Die neu synthetisierten Komplexe sollten hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Produktivität untersucht werden. Durch die Bestimmung der $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, konnte gezeigt werden, dass es sich um gute σ -Donoren handelt, die die Suzuki-Miyaura-Reaktion benötigt.

Als Reaktion wurde dabei die Umsetzung von 2-Bromtoluol (**72**) mit Phenylboronsäure (**73**) zum entsprechenden 2-Methylbiphenyl (**76**) gewählt. Als Base wurde K_2CO_3 (**74**) verwendet, sowie ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus Dioxan/Wasser im Verhältnis 2:1, um die Löslichkeit der Base zu gewährleisten.¹⁰³



Bei den Katalyseexperimenten wurde zum einen der Einfluss der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren im Molekül und zum anderen der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf den Umsatz untersucht.

Als Präkatalysatoren wurden die Verbindungen **67** – **71** verwendet. Die katalytischen Ergebnisse für das Referenzsystem $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / 2 \text{PPh}_3$ wurden der Diplomarbeit von B. Milde entnommen.⁷¹

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie mit Acetylferrocen (**75**) als interner Standard. Dabei wurde durch Vergleich der Integrale eines geeigneten isolierten Signals des Acetylferrocens und der CH_3 -Gruppe des Produktes **76** der Umsatz bestimmt. Der relative Fehler liegt bei dieser Methode der Umsatzbestimmungen bei etwa $\pm 1 - 1.5 \%$.

Um die Abhängigkeit des Umsatzes von der Anzahl der funktionellen Gruppen im Molekül sowie der Katalysatorkonzentration bestimmen zu können, wurde die Suzuki-Miyaura-Reaktion unter den oben genannten Bedingungen mit den Katalysatorsystemen **67** – **71** bei 100°C und verschiedenen Katalysatorkonzentration durchgeführt. Als Katalysatorkonzentrationen wurden 0.25 und 0.1 mol-% bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten 2-

Bromtoluols (**72**) getestet. Es wurden Proben von je 1 mL nach 2.5, 5, 10, 20 und 60 min entnommen und zur Abtrennung des Katalysators durch eine Schicht Kieselgur filtriert.

Die erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven für **67** – **71**, sowie das Referenzsystem sind in **Abb. 51** dargestellt.

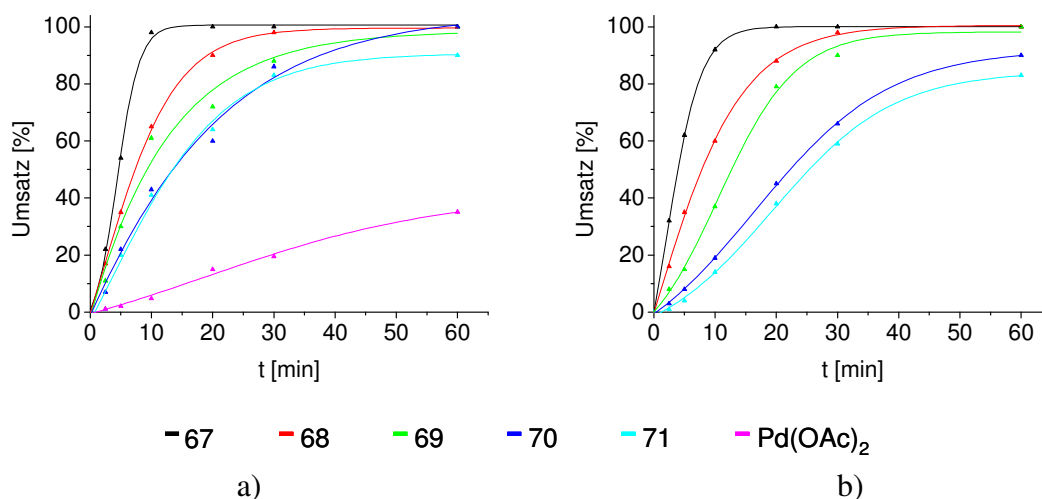


Abb. 51: Zeit-Umsatz-Kurven bei 100 °C mit a) 0.25 mol-% und b) 0.1 mol-%.

Bei den katalytischen Untersuchungen ist eine deutliche Abhängigkeit der Katalyseergebnisse von der Anzahl der funktionellen Gruppen im Molekül sowie der Katalysatorkonzentration zu beobachten. Anhand der Zeit-Umsatz-Kurven ist erkennbar, dass unabhängig von der Katalysatorkonzentration das Molekül (**67**), welches nur eine einzige Funktionalität trägt, am aktivsten ist. Der Umsatz ist bei beiden Konzentration bereits nach 20 min quantitativ und der TOF-Wert liegt bei 1200 h^{-1} . Mit Zunahme der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren im Molekül sinkt die Aktivität und damit verbunden der Umsatz sowie der TOF-Wert. Betrachtet man die Umsätze bei 20 min so liegen diese bei einer Katalysatorkonzentration von 0.25 mol-% des drei- (**69**), vier- (**70**) und fünf-armigen Moleküls (**71**) bereits über 50 % und weit über dem Referenzwert von $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / 2 \text{ PPh}_3$, der knapp 20 % erreicht. Der Umsatz der Moleküle **67** – **70** ist nach 60 min quantitativ und **71** erreicht einen Umsatz von 90 %.

Verringert man die Konzentration des Katalysators auf 0.1 mol-%, so ist der Umsatz mit **67** nach wie vor bei 20 min quantitativ. Die Produktivität der größeren Moleküle ist jedoch gesunken. So erreicht nach 60 min das vier-armige Molekül (**70**) nur noch 90 % und das nächstgrößere (**71**) sogar nur 80 % Umsatz.

Betrachtet man die in **Tab. 8** aufgezeigten TON- und TOF-Werte, so ist eine deutliche Abnahme dieser in Korrelation mit der Zunahme der Funktionalitäten im Molekül erkennbar.

Bei Betrachtung der Kopplungskonstanten der entsprechenden Selenophosphane (**61** – **65**) (Tab. 7) lässt sich schlussfolgern, dass die σ -Donorfähigkeit der verschiedenen Moleküle nahezu gleichartig ist; demzufolge müsste auch der Umsatz fast identisch sein.

Tab. 8: TON- und TOF-Werte von **67** – **71**.

Verbindung	c in mol- %	Umsatz in %	Zeit in min	TON	TOF in h ⁻¹
67	0.25	100	20	400	1200
	0.1	100	20	400	1200
68	0.25	100	60	360	1080
	0.1	100	60	352	1056
69	0.25	100	60	288	864
	0.1	100	60	316	948
70	0.25	100	60	252	756
	0.1	90	60	180	540
71	0.25	90	60	256	768
	0.1	83	60	152	456

Die Verbindungen **67** – **71** sollten eine ähnlich gute Zugänglichkeit der katalytischen Zentren aufweisen. Es wird daher angenommen, dass die niedrigen Aktivitäten auf die hohe lokale Konzentration der Palladiumzentren und daraus resultierenden Metall-Metall-Wechselwirkungen zurückzuführen sind, ebenso kann durch die Nähe der Metalle zueinander eine leichtere Reduktion zu Pd(0) erfolgen.¹⁰⁴ Die Bildung von Palladiumschwarz war in allen katalytischen Untersuchungen zu beobachten. Demzufolge ist eine Rückgewinnung des Katalysators und ein wiederholter Einsatz nicht möglich, was für eine geringe thermische Stabilität der Komplexe spricht. Diese Beobachtungen sind konform mit der Literatur.¹⁰⁵

In Zusammenarbeit mit P. Štěpnička wurden die Verbindungen **53**, **55** und **57** als Präkatalysatoren für die Suzuki-Miyaura-Reaktion sowie für die Heck-Mizoroki-Reaktion verwendet, um den Einfluss der Substrate zu untersuchen.

Die entsprechenden Palladiumkomplexe wurden *in situ* durch Zugabe eines geringen Überschusses an Pd(OAc)₂ im Verhältnis 1.2:1 (Pd:P) dargestellt. Bei der Suzuki-Miyaura-Reaktion zeigten sich nur geringe Unterschiede der Aktivität in Abhängigkeit von der Konzentration. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass der *in situ* dargestellte Katalysator andere Eigenschaften besitzt als die definierten Moleküle **67** – **71**. Die vollständigen Ergebnisse sind publiziert.¹⁰⁶ (Anhang 1)

6. Experimenteller Teil

6.1. Arbeitstechniken und verwendete Geräte

6.1.1. Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden in Schlenkgefäßen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Wasserspuren im verwendeten gasförmigen Stickstoff wurden durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Roth und Sauerstoff durch einen Kupfer-Mischoxid-Katalysator der Fa. BASF entfernt. Alle Apparaturen wurden vor ihrer Verwendung im Ölpumpenvakuum (10^{-2} mbar) ausgeheizt und mit gereinigtem Stickstoff befüllt.

6.1.2. Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in gereinigter Stickstoffatmosphäre getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. Tetrahydrofuran und Xylol wurden über Natrium/Benzophenon und Dichlormethan über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend unter Schutzgas destilliert. Pyridin wurde mit Kaliumhydroxid versetzt, unter Rückfluss gekocht und anschließend über eine Kolonne fraktioniert. Methanol wurde mit Magnesium versetzt, zum Rückfluss erhitzt und anschließend unter Schutzgasatmosphäre destilliert.

6.1.3. Filtration

Zur Filtration wurden Säulen mit G3 Frittenboden und Kieselgur (gereinigt, gegläht, Erg. B.6; Fa. Riedel de Häen) eingesetzt, welches vorher bei 25 °C und 10^{-2} mbar entgast und anschließend mit Stickstoff beladen wurde.

6.1.4. Kugelrohrdestillation

Zur Reinigung geringer Substanzmengen kam eine Kugelrohrdestille der Fa. Büchi zum Einsatz.

6.1.5. IR-Spektren

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte bei 25 °C an einem Thermo FT-Infrarot-Spektrometer (Typ Nicolet IR200). Öle bzw. Flüssigkeiten wurden zwischen NaCl-Platten und Feststoffe als KBr-Pressling vermessen.

6.1.6. NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm (**p**arts **p**er **m**illion) angegeben. Die Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Bruker (Typ Avance 250).

^1H -NMR (250.130 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm; rel. Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$ ppm).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.902 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 77.16$ ppm; rel. Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$ ppm).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.249 MHz): rel. 85 %ige H_3PO_4 ($\delta = 0.0$ ppm); rel. $\text{P}(\text{OMe})_3$ $\delta = 139.0$ ppm; extern.

6.1.7. Massenspektrometrie

Die ESI-TOF (Electro Spray Ionization – Time-Of-Flight) Massenspektren wurden an einer Mariner Biospectrometry Workstation 4.0 der Fa. Applied Biosystems aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde reines Methanol bzw. ein Gemisch aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis von 1:1 verwendet. Die Ionisationsspannung betrug 4 – 6 kV.

6.1.8. UV/Vis-Spektren

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte bei 25 °C an einem Genesys 6 Spectrophotometer. Als Lösungsmittel diente frisch destilliertes THF, aus dem Lösungen der Konzentration 10^{-3} M frisch hergestellt wurden. Die Dicke der Küvetten betrug 10 mm. Es wurde der Bereich von 250 bis 750 nm erfasst.

6.1.9. Potentiometrische Messungen

Die potentiometrischen Messungen wurden mit einem pH-Meter CG 840 der Fa. SCHOTT und einer KCl-Standard-Mini-Elektrode der Fa. Fluka bei 25 °C durchgeführt.

6.1.10. Bestimmung der Lipophilie

Die Bestimmung der Lipophilie logP wurde mit der Software Molinspiration durchgeführt.⁸⁶

6.1.11. Herstellung der PVC-Flüssigmembranen

Die für die EMK-Messungen verwendeten Flüssigmembranen enthielten 3 Gew.-% Ionophor, 35 Gew.-% PVC, 60 Gew.-% Weichmacher (DBP, NPOE, DIDA und BOS) und 2 Gew.-% Additiv (NaTPB). Die Membrankomponenten (Ionophor, PVC, Weichmacher und Additiv, Gesamtgewicht 200 mg) wurden in 1 – 2 mL frisch destilliertem THF gelöst und in einem plangeschliffenen, auf einer Glasplatte fixierten, Glasring von 22 mm Innendurchmesser gegossen. Nach dem Verdampfen des THF erhielt man Membranen, aus denen Scheiben von 7 mm Durchmesser ausgestanzt wurden. Die transparente PVC-Membran wird in 0.1 M bzw. 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung für mindestens 24 Stunden bei 25 °C konditioniert.

6.1.12. Kalibration

Die Kalibration der Membran erfolgt bei 25 °C. Die verschiedenen Membranen wurden gemessen, nachdem sie 24 h in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen von 0.1 M bzw. 10^{-3} M konditioniert wurden. Dabei geht man von entionisiertem Wasser aus und gibt stufenweise $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hinzu, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Die Messung wird zur Überprüfung mindestens einmal wiederholt. Kommt es zu Unterschieden in den Messwerten, so ist eine zweite Wiederholung notwendig. Es werden in der Tabelle dann nur die beiden Werte gemittelt, die sich gleichen. Wenn der Anstieg dem Nernstanstieg entspricht, wird die Membran zurück in die Lösung gelegt und nach definierten Zeitabständen wieder gemessen, um ein Herauslösen von Membrankomponenten zu detektieren. Die Mittelwerte der Messungen sind mit der korrelierenden Nachweisgrenze und dem Anstieg in den **Abschnitten 6.7.1. – 6.7.6.** aufgezeigt.

6.1.13. Selektivitätskoeffizienten

Die Selektivitätskoeffizienten $\log K_{I,J}^{pot}$ für die kationenselektiven Elektroden wurden in 0.1 M Lösungen der entsprechenden Nitratsalze im allgemeinen nach der Methode der getrennten Lösungen (SSM) bestimmt.^{48,50} Die Messungen erfolgten bei 25 °C, nachdem die Membranen einen Tag in einer 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konditioniert wurden. Nach Abschluss der Bestimmung des Störioneneinflusses wurde das Potential in einer 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ermittelt und mit dem Startwert verglichen. Bei Abweichungen wurde die Messung wiederholt. Die Selektivitätskoeffizienten sind in **Abschnitt 6.7.7.** detailliert aufgeführt.

6.1.14. pH-Wert-Messungen

Alle pH-Wert-Messungen wurden bei 25 °C in 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durchgeführt. Der pH-Wert zu Beginn betrug 5. Die Membranen wurden zuvor einen Tag in 10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung konditioniert. Es erfolgte eine stufenweise Zugabe von verdünnter HNO_3 bis zu einem pH-Wert von 3. Zur Absicherung der Ergebnisse erfolgte in derselben Messanordnung eine stufenweise Zugabe von NaOH bis zum pH-Wert 5. Die Messergebnisse stimmen sehr gut überein, dennoch wurden die Messungen zweimal wiederholt, um die Stabilität der Membran zu ermitteln. Die entsprechenden Mittelwerte sind in **Abschnitt 6.7.8.** aufgeführt.

6.2. Ausgangsverbindungen

Verbindung	Literatur
1 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2$	107
6 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$	79
10 $\text{O}_2\text{NC}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_3$	108
49 $\text{HO}(\text{O})\text{C}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2$	109
54 $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_3$	68
56 $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2]_2\}_2$	68
58 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2\}_2$	110
66 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$	111

6.3. Synthesevorschriften – Ionophore basierend auf Amid-Bausteinen (3 – 17)

Synthese von $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_2$ (3)

26.8 mL (640 mmol, 24.0 g) Ethylendiamin (**2**) werden in 30 mL MeOH gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 1.44 g (5.0 mmol) **1** in 15 mL MeOH sehr langsam zugetropft. Nach 5 Tagen rühren bei 25 °C entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Hochvakuum. Man erhält das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.72 g (4.99 mmol = 99 % bezogen auf **1**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2$ (344.29); **EA**: ber.: C, 55.78 %, H, 10.53 %, N, 24.40 %; gef.: C, 55.30 %, H, 10.26 %, N, 24.75 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH_2}] 3285 (s), [$\nu_{\text{C=O}}$] 1644 (s), [$\nu_{\text{N-C=O}}$] 1556 (s); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 0.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.42 (bs, 4 H, NH_2), 2.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.49 (m, 8 H, NCH_2), 2.73 (m, 8 H, H_2NCH_2), 3.22 (m, 4 H, CH_2NH), 7.53 (bs, 2 H, NH); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 11.2 (CH_3), 34.1 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 41.5 (CH_2NH), 42.1 (CH_2NH_2), 47.0 (CH_2CH_3), 50.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 50.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$), 51.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$), 172.7 (C=O); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 345.36 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; **logP**: - 2.51.

Synthese von $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2]_2$ (5)

0.69 g (2.0 mmol) **3** werden in 5 mL MeOH gelöst, 11.6 mL (80 mmol, 10.25 g) Methylacrylat (**4**) werden vorsichtig zugetropft. Die Mischung wird 5 Tage bei 25 °C gerührt. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Acrylat im Hochvakuum. Das gewünschte Produkt **5** konnte als hellbraunes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 1.31 g (1.9 mmol = 96 % der Theorie bezogen auf **51**).

$\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (688.85); **EA**: ber.: C, 55.79 %, H, 8.78 %, N, 12.20 %; gef.: C, 54.06 %, H, 8.56 %, N, 10.59 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3320 (s), [$\nu_{\text{O-C=O}}$] 1736 (s), [$\nu_{\text{C=O}}$] 1650 (s), [$\nu_{\text{N-C=O}}$] 1540 (s); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 1.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 2.35 – 2.78 (m, 36 H, CH_2), 3.26 (m, 4 H, CH_2NH), 3.65 (s, 12 H, OCH_3), 7.11 (bs, 2 H, NH); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 11.4 (CH_3), 32.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 33.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 37.2 (CH_2NH), 47.3 (CH_2CH_3), 49.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 50.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$), 50.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$), 51.7

(OCH₃), 53.1 (NHCH₂CH₂N), 172.3 (NHC(O)), 173.1 (C(O)OCH₃); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 689.59 (100) [M + H]⁺; **logP**: -0.76.

Synthese von [(CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂]₂NCH₂CH₂C(O)OCH₃ (7)

1.08 g (5.0 mmol) N,N,N',N'-Tetraethyldiethylentriamin (**6**) werden in 25 mL MeOH gelöst, dazu tropft man sehr langsam 4.64 mL (50 mmol, 4.31 g) Methylacrylat (**4**) und rührt 3 Tage bei 25 °C. Im Anschluss isoliert man das gewünschte Produkt durch Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Acrylates im Hochvakuum als hellgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.50 g (4.99 mmol = 99 % bezogen auf **6**).

C₁₆H₃₅N₃O₂ (301.47); **EA**: ber.: C, 63.75 %, H, 11.70 %, N, 13.94 %; gef.: C, 62.03 %, H, 11.26 %, N, 12.84 %; **IR** (NaCl) [cm⁻¹]: [ν_{C=O}] 1742 (vs); **¹H-NMR** (CDCl₃) [δ]: 1.01 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 12 H, CH₂CH₃), 2.42 – 2.60 (m, 18 H, CH₂), 2.79 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, CH₂C(O)), 3.66 (s, 3 H, OCH₃); **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃) [δ]: 11.7 (CH₂CH₃), 32.4 (CH₂C(O)OCH₃), 47.4 (CH₂CH₃), 50.4 (NCH₂CH₂C(O)), 51.2 (NCH₂CH₂NEt₂), 51.3 (OCH₃), 52.7 (NCH₂CH₂-NEt₂), 172.9 (C=O); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 302.31 (100) [M + H]⁺; **logP**: 1.73.

Synthese von [(CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂]₂NCH₂CH₂C(O)NHCH₂CH₂NH₂ (8)

5.36 mL (80 mmol, 4.80 g) Ethylendiamin (**2**) werden in 10 mL MeOH gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) **7** in 5 mL MeOH innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Nach 3 Tagen Rühren bei 25 °C entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Hochvakuum. Man erhält das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.65 g (2.0 mmol = 99 % bezogen auf **7**).

C₁₇H₃₉N₅O (329.52); **EA**: ber.: C, 61.96 %, H, 11.90 %, N, 21.25 %; gef.: C, 62.07 %, H, 11.63 %, N, 21.44 %; **IR** (NaCl) [cm⁻¹]: [ν_{NH₂}] 3285 (s), [ν_{C=O}] 1649 (s), [ν_{N-C=O}] 1557 (s); **¹H-NMR** (CDCl₃) [δ]: 1.00 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 12 H, CH₂CH₃), 1.30 (bs, 2 H, NH₂), 2.31 (m, 2 H, CH₂C(O)), 2.50 (m, 16 H, NCH₂), 2.71 (m, 4 H, NH₂CH₂), 3.24 (m, 2 H, NHCH₂), 8.42 (bs, 1 H, NH); **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃) [δ]: 11.5 (CH₃), 33.7 (CH₂C(O)), 42.0 (NHCH₂CH₂-NH₂), 42.4 (NHCH₂CH₂NH₂), 47.2 (CH₂CH₃), 50.7 (NCH₂CH₂NEt₂), 50.8 (CH₂CH₂C(O)), 52.1 (NCH₂CH₂NEt₂), 173.1 (C=O); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 330.37 (100) [M + H]⁺; **logP**: 0.09.

Synthese von $[(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2]_2NCH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)OCH_3]_2$ (9**)**

0.49 g (1.5 mmol) **8** werden in 5 mL MeOH gelöst, 5.80 mL (40 mmol, 5.13 g) Methylacrylat (**4**) werden vorsichtig zugetropft. Die Mischung wird 5 Tage bei 25 °C gerührt. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Acrylat im Hochvakuum. Das gewünschte Produkt **9** konnte als hellbraune ölige Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 0.75 g (1.5 mmol = 99 % der Theorie bezogen auf **8**).

$C_{25}H_{51}N_5O_5$ (501.70); **EA**: ber.: C, 59.85 %, H, 10.25 %, N, 13.96 %; gef.: C, 57.38 %, H, 10.25 %, N, 13.26 %; **IR** (NaCl) $[cm^{-1}]$: ν_{NH} 3355 (w), $\nu_{C=O}$ 1738 (vs), $\nu_{C=O}$ 1651 (s), $\nu_{N-C=O}$ 1547 (m); **1H -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 1.01 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 2.30 – 2.77 (m, 30 H, CH_2), 3.28 (m, 2 H, CH_2NH), 3.66 (s, 6 H, OCH_3), 6.65 (m, 1 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 10.9 (CH_2CH_3), 32.0 ($CH_2C(O)OCH_3$), 33.1 ($CH_2C(O)NH$), 36.5 ($NHCH_2$), 46.6 (CH_2CH_3), 48.7 ($CH_2CH_2C(O)OMe$), 50.1 ($Et_2NCH_2CH_2N$), 50.8 ($Et_2NCH_2CH_2N$), 51.0 (NCH_2CH_2NH), 51.5 (OCH_3), 52.4 ($NCH_2CH_2C(O)$), 171.7 ($NHC(O)$), 172.1 ($OC(O)$); **ESI-MS** $[m/z$ (rel. Intens.)]: 502.55 (100) $[M + H]^+$; **logP**: 0.92.

Synthese von $O_2NC[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NH_2]_3$ (12**)**

10.0 mL (150 mmol, 9.02 g) Ethylendiamin (**2**) werden in 25 mL MeOH gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 0.80 g (2.5 mmol) **10** in 10 mL MeOH sehr langsam zugetropft. Nach 5 Tagen Rühren bei 25 °C entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Hochvakuum. Man erhält das gewünschte Produkt als hellbraune ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.97 g (2.4 mmol = 96 % bezogen auf **10**).

$C_{16}H_{33}N_7O_5$ (403.48); **EA**: ber.: C, 47.63 %, H, 8.24 %, N, 24.30 %; gef.: C, 46.81 %, H, 8.39 %, N, 24.62 %; **IR** (NaCl) $[cm^{-1}]$: ν_{NH_2} 3285 (vs), $\nu_{C=O}$ 1649 (s), $\nu_{N-C=O}$ 1557 (s), ν_{NO_2} 1535 (s); **1H -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 1.26 (bs, 6 H, NH_2), 2.19 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.24 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.81 (m, 6 H, CH_2NH_2), 3.27 (m, 6 H, CH_2NH), 6.65 (m, 3 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (DMSO) $[\delta]$: 30.2 (CCH_2), 31.2 ($CCH_2CH_2C(O)$), 41.4 ($NHCH_2CH_2NH_2$), 42.3 ($NHCH_2CH_2NH_2$), 94.1 (CCH_2), 171.5 ($C=O$); **ESI-MS** $[m/z$ (rel. Intens.)]: 404.31 (100) $[M + H]^+$; **logP**: -4.40.

Synthese von $O_2NC[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2]_3$ (13**)**

1.28 g (4.0 mmol) **10** werden in 5 mL MeOH gelöst. Zu dieser Lösung tropft man 5.7 mL (40 mmol, 4.6 g) 2-Diethylaminoethylamin (**11**) und rührt anschließend 5 Tage bei 25 °C. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Hochvakuum bei 50 °C und erhält das gewünschte Produkt als hellbraunes Öl.

Ausbeute: 2.23 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **10**).

$C_{28}H_{57}N_7O_5$ (571.80); **EA**: ber.: C, 58.81 %, H, 10.05 %, N, 17.15 %; gef.: C, 59.16 %, H, 10.39 %, N, 17.24 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3298 (m), [$\nu_{C=O}$] 1650 (vs), [$\nu_{N-C=O}$] 1556 (s), [ν_{NO_2}] 1538 (s); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 0.92 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 18 H, CH_2CH_3), 2.12 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.21 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.43 (m, 18 H, CH_2CH_3 , CH_2N), 3.16 (m, 6 H, CH_2NH), 6.34 (m, 3 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 11.7 (CH_2CH_3), 30.5 (CCH_2), 30.8 ($CCH_2CH_2C(O)$), 37.1 ($NHCH_2$), 46.6 (CH_2CH_3), 51.2 (CH_2NEt_2), 93.3 (CCH_2), 170.9 ($C=O$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 572.58 (100) [$M + H$] $^+$; **logP**: 1.44.

Synthese von $O_2NC\{CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)OCH_3]_2\}_3$ (15**)**

0.81 g (2.0 mmol) **12** werden in 15 mL MeOH gelöst, 17.4 mL (120 mmol, 15.39 g) Methylacrylat (**4**) werden vorsichtig zugetropft und anschließend wird 5 Tage bei 25 °C gerührt. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Acrylat im Hochvakuum. Das gewünschte Produkt **15** konnte als hellbraune Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 1.75 g (1.9 mmol = 95 % der Theorie bezogen auf **12**).

$C_{40}H_{69}N_7O_{17}$ (920.01); **EA**: ber.: C, 52.22 %, H, 7.56 %, N, 10.66 %; gef.: C, 52.01 %, H, 7.33 %, N, 10.46 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3331 (w), [$\nu_{C=O}$] 1735 (vs), [ν_{NO_2}] 1537 (m); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 2.14 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.22 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.30 (t, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 12 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 2.41 (m, 6 H, $NHCH_2CH_2N$), 2.61 (t, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 12 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 3.16 (m, 6 H, CH_2NH), 3.55 (s, 18 H, OCH_3), 6.62 (m, 3 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 30.3 (CCH_2), 30.9 ($CCH_2CH_2C(O)$), 32.6 ($CH_2C(O)OMe$), 37.0 ($NHCH_2$), 49.1 ($CH_2CH_2C(O)OMe$), 51.6 (OCH_3), 52.8 (NCH_2CH_2NH), 93.3 (CCH_2), 171.0 ($NHC(O)$), 172.9 ($OC(O)$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 920.76 (35) [$M + H$] $^+$, 460.89 (20) [$M + 2 H$] $^{2+}$, 275.26 (100) [$CH_2C(O)NH(CH_2)_2N((CH_2)_2C(O)OMe)_2 + 2 H$] $^+$; **logP**: -1.87.

Synthese von $O_2NC[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)OC(CH_3)_3]_2]_3$ (16**)**

0.81 g (2.0 mmol) **12** werden in 15 mL MeOH gelöst. 11.6 mL (80 mmol, 10.25 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) werden anschließend vorsichtig zugetropft. Danach lässt man 5 Tage bei 25 °C rühren. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Acrylat im Hochvakuum. Das gewünschte Produkt **16** konnte als hellbraunes, hochviskoses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 1.99 g (1.7 mmol = 85 % der Theorie bezogen auf **12**).

$C_{58}H_{105}N_7O_{17}$ (1172.49); **EA**: ber.: C, 59.41 %, H, 9.03 %, N, 8.36 %; gef.: C, 59.26 %, H, 8.89 %, N, 8.05 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3342 (w), [$\nu_{C=O}$] 1730 (vs), [ν_{NO_2}] 1538 (m); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 1.42 (s, 54 H, CCH_3), 2.20 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.24 (m, 6 H, $CH_2CH_2CNO_2$), 2.31 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 12 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 2.50 (m, 6 H, $NHCH_2CH_2N$), 2.69 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 12 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 3.26 (m, 6 H, CH_2NH), 6.77 (m, 3 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 28.3 (CH_3), 30.4 (CCH_2), 30.8 ($CCH_2CH_2C(O)$), 33.8 ($CH_2C(O)O$), 37.3 ($NHCH_2$), 49.5 ($CH_2CH_2C(O)O$), 52.9 (NCH_2CH_2NH), 80.7 ($C(CH_3)_3$), 93.2 (CCH_2), 171.4 ($NHC(O)$), 172.2 ($OC(O)$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 1172.76 (20) [$M + H$]⁺, 1042.67 (50) [$M - CHCH_2C(O)O'Bu$]⁺, 913.60 (100) [$M - 2 CHCH_2C(O)O'Bu$]⁺, 371.26 (40) [$CH_2C(O)NH(CH_2)_2N((CH_2)_2C(O)O'Bu)_2 + 2 H$]⁺; **logP**: 5.24.

Synthese von $O_2NC[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2]_2]_3$ (17**)**

3.68 g (4.0 mmol) **15** werden in 5 mL MeOH gelöst. Dazu tropft man 5.7 mL (40 mmol, 4.6 g) 2-Diethylaminoethylamin (**11**) und lässt die Mischung 5 Tage bei 25 °C rühren. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Hochvakuum und erhält das gewünschte Produkt als hellbraunes Öl.

Ausbeute: 5.56 g (3.9 mmol = 97 % der Theorie bezogen auf **15**).

$C_{70}H_{141}N_{19}O_{11}$ (1424.99); **EA**: ber.: C, 59.00 %, H, 9.97 %, N, 18.68 %; gef.: C, 59.48 %, H, 9.89 %, N, 18.86 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3286 (s), [$\nu_{C=O}$] 1649 (vs), [$\nu_{N-C=O}$] 1552 (s), [ν_{NO_2}] 1539 (s); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 0.95 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 36 H, CH_2CH_3), 1.92 – 2.81 (m, 78 H, CH_2), 3.22 (m, 18 H, CH_2NH), 6.89 (m, 9 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 11.3 (CH_2CH_3), 30.1 (CCH_2CH_2), 30.6 (CCH_2), 33.8 ($CH_2C(O)NHCH_2CH_2NEt_2$), 36.8 ($CH_2CH_2NEt_2$), 37.5 ($NHCH_2CH_2N$), 46.4 (CH_2CH_3), 49.9 ($NCH_2CH_2C(O)$), 51.4 (CH_2NEt_2), 52.1 ($C(O)NHCH_2CH_2N$), 93.2 (CCH_2), 171.1 ($O_2NC(CH_2CH_2C(O))$), 172.1 ($C(O)NHCH_2CH_2-$

NEt_2); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 1426.60 (10) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 443.49 (100) $[(\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2 + 2 \text{H}]^+$, 358.41 (50) $[(\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{N} + 2 \text{H}]^+$; **logP**: 0.14.

6.4. Synthesevorschriften – Ionophore basierend auf Ester-Bausteinen (21 – 47)

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2$ (21)

0.27 mL (4.0 mmol, 0.24 g) Ethylendiamin (**2**) werden in 10 mL MeOH gelöst. 11.6 mL (80 mmol, 10.25 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) werden vorsichtig zugetropft und die Mischung 5 Tage bei 25 °C gerührt. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Acrylat im Hochvakuum. Das Rohprodukt wird bei 100 °C im Ölpumpenvakuum in der Kugelrohrdestille destilliert.

Ausbeute: 2.23 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **2**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8$ (572.77); **EA**: ber.: C, 62.91 %, H, 9.85 %, N, 4.89 %; gef.: C, 63.03 %, H, 10.11 %, N, 4.84 %; **IR** (NaCl) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu_{\text{C=O}}$ 1729 (vs); **^1H -NMR** (CDCl_3) $[\delta]$: 1.44 (s, 36 H, CCH_3), 2.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.49 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CDCl_3) $[\delta]$: 28.2 (CCH_3), 34.0 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 50.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 52.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 80.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 172.1 (C=O); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 573.53 (50) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 445.42 (20) $[\text{M} - \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^t\text{Bu}]^+$, 316.28 (35) $[\text{M} - 2 \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^t\text{Bu}]^+$; **logP**: 4.41.

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_2\}_2$ (22)

0.27 mL (4.0 mmol, 0.24 g) Ethylendiamin (**2**) werden in 15 mL MeOH gelöst. 14.1 mL (80 mmol, 12.50 g) Hexylacrylat (**19**) werden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage bei 25 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man das überschüssige Acrylat in der Kugelrohrdestille bei 100 °C im Ölpumpenvakuum ab und behält eine leichtbräunliche viskose Flüssigkeit als Produkt zurück.

Ausbeute: 2.74 g (4.0 mmol = 100 % der Theorie bezogen auf **2**).

$\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_8$ (684.99); **EA**: ber.: C, 66.63 %, H, 10.59 %, N, 4.09 %; gef.: C, 66.32 %, H, 10.80 %, N, 4.58 %; **IR** (NaCl) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu_{\text{C=O}}$ 1728 (vs); **^1H -NMR** (CDCl_3) $[\delta]$: 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} =$

6.6 Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.28 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.47 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 4.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 8 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 14.1 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2CH_3), 25.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 31.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 49.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 52.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 64.7 (CH_2O), 172.7 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 685.46 (80) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 615.40 (100) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 545.32 (50) [$\text{M} - 2 \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$; **logP**: 8.90.

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2\}$ (23**)**

0.27 mL (4.0 mmol, 0.24 g) Ethylendiamin (**2**) werden in 15 mL MeOH gelöst, 16.8 mL (80 mmol, 14.74 g) 2-Ethylhexylacrylat (**20**) werden vorsichtig zugetropft. Danach lässt man 5 Tage bei 25 °C rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man das überschüssige Acrylat mittels Kugelrohrdestille bei 130 °C im Ölpumpenvakuum ab und behält eine leichtbräunliche viskose Flüssigkeit als Produkt zurück.

Ausbeute: 3.11 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **2**).

$\text{C}_{46}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8$ (797.20); **EA**: ber.: C, 69.30 %, H, 11.13 %, N, 3.51 %; gef.: C, 68.68 %, H, 11.49 %, N, 3.76 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1739 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.85 (m, 24 H, CH_2CH_3), 1.23 – 1.34 (m, 32 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CHCH_2CH_3), 1.38 (m, 4 H, CHCH_2O), 2.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.47 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.95 (m, 8 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 11.0 (CHCH_2CH_3), 14.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.8 (CHCH_2CH_3), 29.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.7 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 38.8 (CHCH_2CH_3), 49.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 52.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 66.9 (CH_2O), 172.7 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 797.58 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 699.47 (25) [$\text{M} - \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$; **logP**: 9.69.

Synthese von $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (24**)**

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **21**.

0.57 mL (4.0 mmol, 0.46 g) 2-Diethylaminoethylamin (**11**) werden in 5 mL MeOH gelöst und mit 5.8 mL (40 mmol, 5.1 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) umgesetzt. Nach erfolgter Destillation im Hochvakuum bei 150 °C erhält man ein hellbraunes Öl.

Ausbeute: 1.45 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **11**).

$C_{20}H_{40}N_2O_4$ (372.54); **EA**: ber.: C, 64.48 %, H, 10.82 %, N, 7.52 %; gef.: C, 64.10 %, H, 10.83 %, N, 7.34 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{C=O}$] 1730 (vs); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 1.01 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.43 (s, 18 H, CCH_3), 2.34 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 2.50 (m, 8 H, NCH_2), 2.73 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, $NCH_2CH_2C(O)$); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 12.0 (CH_2CH_3), 28.3 (CCH_3), 34.0 ($CH_2C(O)$), 47.6 (CH_2CH_3), 50.1 ($NCH_2CH_2C(O)$), 51.6 (CH_2NEt_2), 52.2 ($CH_2CH_2NEt_2$), 80.4 (CCH_3), 172.2 ($C=O$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 373.38 (100) [$M + H$] $^+$; **logP**: 3.14.

Synthese von $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)O(CH_2)_5CH_3]_2$ (25)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **22**.

0.57 mL (4.0 mmol, 0.46 g) 2-Diethylaminoethylamin (**11**) werden in 5 mL MeOH gelöst und mit 7.0 mL (40 mmol, 6.25 g) Hexylacrylat (**19**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine hellbraune viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.67 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **11**).

$C_{24}H_{48}N_2O_4$ (428.65); **EA**: ber.: C, 67.25 %, H, 11.29 %, N, 6.54 %; gef.: C, 66.89 %, H, 11.19 %, N, 6.13 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{C=O}$] 1737 (vs); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 0.89 (t, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.02 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 6 H, NCH_2CH_3), 1.30 (m, 12 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.60 (m, 4 H, CH_2CH_2O), 2.40 – 2.54 (m, 12 H, $CH_2C(O)$, NCH_2), 2.79 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 4.05 (m, 4 H, CH_2O); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 11.9 (NCH_2CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2CH_3), 25.7 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 28.7 (OCH_2CH_2), 31.6 ($CH_2CH_2CH_3$), 32.7 ($CH_2C(O)$), 47.6 (NCH_2CH_3), 49.9 ($NCH_2CH_2C(O)$), 51.6 ($Et_2NCH_2CH_2N$), 52.3 ($Et_2NCH_2CH_2N$), 64.7 (CH_2O), 172.8 ($C=O$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 429.30 (20) [$M + H$] $^+$, 359.23 (100) [$M - C_5H_{10}$] $^+$; **logP**: 5.67.

Synthese von $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)OCH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3]_2$ (26)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **23**.

0.57 mL (4.0 mmol, 0.46 g) 2-Diethylaminoethylamin (**11**) werden in 10 mL MeOH gelöst und mit 8.4 mL (40 mmol, 7.37 g) 2-Ethylhexylacrylat (**20**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine hellbraune viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.89 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **11**).

$C_{28}H_{56}N_2O_4$ (484.76); **EA**: ber.: C, 69.38 %, H, 11.64 %, N, 5.78 %; gef.: C, 68.69 %, H, 11.82 %, N, 6.17 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{C=O}$] 1737 (vs); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 0.88 (m,

12 H, CH_2CH_3), 1.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6 H, NCH_2CH_3), 1.28 – 1.39 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CHCH_2CH_3), 1.55 (m, 2 H, CHCH_2O), 2.50 (m, 12 H, NCH_2), 2.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 4.00 (m, 4 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 11.1 (CHCH_2CH_3), 12.0 (NCH_2CH_3), 14.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.9 (CHCH_2CH_3), 29.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 38.9 (CHCH_2CH_3), 47.7 (NCH_2CH_3), 49.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 51.4 ($\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 52.3 ($\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 67.0 (CH_2O), 172.9 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 485.38 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; **logP**: 7.16.

Synthese von $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (27)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **21**.

0.53 mL (4.0 mmol, 0.52 g) 4-(2-Aminoethyl)morpholin (**18**) werden in 5 mL MeOH gelöst und mit 5.8 mL (40 mmol, 5.1 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) umgesetzt. Nach erfolgter Destillation im Hochvakuum bei 150 °C erhält man ein hellbraunes Öl.

Ausbeute: 1.51 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **18**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$ (386.53); **EA**: ber.: C, 62.15 %, H, 9.91 %, N, 7.25 %; gef.: C, 61.32 %, H, 10.19 %, N, 6.98 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1729 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 1.38 (s, 18 H, CCH_3), 2.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.37 – 2.55 (m, 8 H, NCH_2), 2.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.63 (pt, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 28.2 (CCH_3), 33.9 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 50.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 51.1 (morph- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.3 (morph- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 67.0 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 80.3 (CCH_3), 172.0 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 387.35 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; **logP**: 2.24.

Synthese von $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_2$ (28)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **22**.

0.53 mL (4.0 mmol, 0.52 g) 4-(2-Aminoethyl)morpholin (**18**) werden in 10 mL MeOH gelöst und mit 7.0 mL (40 mmol, 6.25 g) Hexylacrylat (**19**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine hellbraune viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.75 g (3.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **18**).

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5$ (442.63); **EA**: ber.: C, 65.12 %, H, 10.47 %, N, 6.33 %; gef.: C, 65.07 %, H, 10.31 %, N, 6.49 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1735 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.25 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.56 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.38 – 2.49 (m, 10 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, NCH_2), 2.54 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-morph}$), 2.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4

H, NCH₂CH₂C(O)), 3.64 (m, 4 H, OCH₂CH₂N), 4.01 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4 H, CH₂O); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂CH₃), 25.7 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 28.7 (OCH₂CH₂), 31.5 (CH₂CH₂CH₃), 32.8 (CH₂C(O)), 49.9 (NCH₂CH₂C(O)), 51.2 (morph-CH₂CH₂N), 54.3 (OCH₂CH₂N), 57.2 (morph-CH₂CH₂N), 64.7 (CH₂CH₂CH₂O), 67.1 (OCH₂CH₂N), 172.7 (C=O); ESI-MS [m/z (rel. Intens.)]: 443.44 (100) [M + H]⁺; logP: 4.76.

Synthese von O(CH₂CH₂)₂NCH₂CH₂N[CH₂CH₂C(O)OCH₂C(CH₂CH₃)(CH₂)₃CH₃]₂ (29)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **23**.

0.53 mL (4.0 mmol, 0.52 g) 4-(2-Aminoethyl)morpholin (**18**) werden in 10 mL MeOH gelöst und mit 8.4 mL (40 mmol, 7.37 g) 2-Ethylhexylacrylat (**20**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine hellbraune viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.89 g (3.8 mmol = 96 % der Theorie bezogen auf **18**).

C₂₈H₅₄N₂O₅ (498.74); EA: ber.: C, 67.43 %, H, 10.91 %, N, 5.62 %; gef.: C, 67.68 %, H, 10.96 %, N, 6.13 %; IR (NaCl) [cm⁻¹]: [ν_{C=O}] 1735 (vs); ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 0.88 (m, 12 H, CH₂CH₃), 1.25 – 1.38 (m, 16 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, CHCH₂CH₃), 1.55 (m, 2 H, CH-CH₂O), 2.41 – 2.48 (m, 10 H, CH₂C(O), NCH₂), 2.58 (m, 2 H, NCH₂CH₂-morph), 2.79 (m, 4 H, NCH₂CH₂C(O)), 3.66 (m, 4 H, OCH₂CH₂N), 3.96 (m, 4 H, CHCH₂O); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 11.1 (CHCH₂CH₃), 14.2 (CH₂CH₂CH₃), 23.1 (CH₂CH₂CH₃), 23.9 (CHCH₂CH₃), 29.1 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 30.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 32.8 (CH₂C(O)), 38.9 (CHCH₂CH₃), 49.9 (NCH₂CH₂C(O)), 51.2 (morph-CH₂CH₂N), 54.3 (OCH₂CH₂N), 57.2 (morph-CH₂CH₂N), 67.0 (CHCH₂O), 67.1 (OCH₂CH₂N), 172.8 (C=O); ESI-MS [m/z (rel. Intens.)]: 499.35 (100) [M + H]⁺; logP: 6.25.

Synthese von (CH₃)₃COC(O)CH₂CH₂N{CH₂CH₂N[CH₂CH₂C(O)OC(CH₃)₃]₂}₂ (31)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **21**.

0.32 mL (3.0 mmol, 0.31 g) Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) werden in 15 mL MeOH gelöst und mit 14.5 mL (100 mmol, 12.8 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) umgesetzt. Nach erfolgter Destillation im Hochvakuum bei 150 °C erhält man ein hellbraunes Öl.

Ausbeute: 2.16 g (2.9 mmol = 96 % der Theorie bezogen auf **30**).

C₃₉H₇₃N₃O₁₀ (744.01); EA: ber.: C, 62.96 %, H, 9.89 %, N, 5.65 %; gef.: C, 62.81 %, H, 9.95 %, N, 5.66 %; IR (NaCl) [cm⁻¹]: [ν_{C=O}] 1729 (vs); ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 1.43 (s, 45 H, CCH₃), 2.34 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 10 H, NCH₂CH₂C(O)), 2.49 (m, 8 H, NCH₂CH₂N), 2.70 (t,

$^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 10 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 28.3 (CCH_3), 34.0 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 50.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 52.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 53.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 80.3 (CCH_3), 172.1 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 744.54 (40) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 274.25 (100) [$\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^t\text{Bu} + 2 \text{H}$] $^+$; **logP**: 5.45.

Synthese von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_2\}_2$ (32)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **22**.

0.32 mL (3.0 mmol, 0.31 g) Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) werden in 15 mL MeOH gelöst und mit 17.6 mL (100 mmol, 15.63 g) Hexylacrylat (**19**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine hellbraune viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.56 g (2.9 mmol = 96 % der Theorie bezogen auf **30**).

$\text{C}_{49}\text{H}_{93}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (884.28); **EA**: ber.: C, 66.55 %, H, 10.60 %, N, 4.75 %; gef.: C, 65.95 %, H, 10.49 %, N, 4.72 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1736 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 15 H, CH_2CH_3), 1.20 – 1.28 (m, 30 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.53 (m, 10 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 10 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.44 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 10 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.98 (m, 10 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 14.0 (CH_3), 22.5 (CH_2CH_3), 25.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.6 (OCH_2CH_2), 31.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.7 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 49.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 52.3, 52.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 64.5 (CH_2O), 172.5 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 884.66 (50) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 814.58 (100) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 744.54 (95) [$\text{M} - \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{-OHex}$] $^+$; **logP**: 9.56.

Synthese von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2\}_2$ (33)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **23**.

0.32 mL (3.0 mmol, 0.31 g) Bis-(2-aminoethyl)amin (**30**) werden in 20 mL MeOH gelöst und mit 20.9 mL (100 mmol, 18.43 g) 2-Ethylhexylacrylat (**20**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine hellbraune viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.01 g (2.9 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **30**).

$\text{C}_{59}\text{H}_{113}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (1024.54); **EA**: ber.: C, 69.17 %, H, 11.12 %, N, 4.10 %; gef.: C, 69.12 %, H, 11.93 %, N, 4.91 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1736 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.88 (m, 30 H, CH_2CH_3), 1.28 – 1.40 (m, 40 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CHCH_2CH_3), 1.55 (m, 5 H, $\text{CH-CH}_2\text{O}$), 2.43 – 2.49 (m, 18 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, NCH_2), 2.78 (m, 10 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.97 (m,

10 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 11.1 ($\text{CHCH}_2\text{-CH}_3$), 14.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.9 (CHCH_2CH_3), 29.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.8 ($\text{CH}_2\text{C(O)}$), 38.9 (CHCH_2CH_3), 49.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$), 52.4 ($(\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 53.0 ($(\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 66.9 (CH_2O), 172.8 (C=O); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 1024.76 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 926.65 (60) [$\text{M} - \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$, 840.53 (30) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O-CH}_2\text{CH}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$; **logP**: 10.14.

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OC}(\text{CH}_3)_3](\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)OC}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_2\}_2$ (35)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **21**.

0.3 g (1.5 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (**34**) werden in 5 mL MeOH gelöst und mit 8.7 mL (60 mmol, 7.68 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) umgesetzt. Nach erfolgter Destillation im Hochvakuum bei 150 °C erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.01 g (1.4 mmol = 94 % der Theorie bezogen auf **34**).

$\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8$ (713.00); **EA**: ber.: C, 64.01 %, H, 10.18 %, N, 7.86 %; gef.: C, 63.92 %, H, 10.35 %, N, 7.99 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C=O}}$] 1734 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 1.44 (s, 36 H, CCH_3), 1.55 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.44 (m, 24 H, NCH_2 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$), 2.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 28.2 (CCH_3), 29.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$), 32.9 ($\text{CH}_2\text{C(O)}$), 50.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$), 51.2, 51.4 (NCH_2), 80.4 (CCH_3), 173.2 (C=O); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 713.54 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 656.44 (50) [$\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}$] $^+$, 584.46 (60) [$\text{M} - \text{CHCH}_2\text{C(O)O}^t\text{Bu}$] $^+$; **logP**: 4.87.

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3](\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]\text{CH}_2\}_2$ (36)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **22**.

0.3 g (1.5 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (**34**) werden in 5 mL MeOH gelöst und mit 5.3 mL (30 mmol, 4.69 g) Hexylacrylat (**19**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.16 g (1.4 mmol = 93 % der Theorie bezogen auf **34**).

$\text{C}_{46}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_8$ (825.21); **EA**: ber.: C, 66.95 %, H, 10.75 %, N, 6.79 %; gef.: C, 66.73 %, H, 10.63 %, N, 6.44 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C=O}}$] 1736 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.29 – 1.33 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.34 – 2.56 (m, 24 H, NCH_2 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$), 2.73 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-}$

C(O)), 4.07 (m, 8 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 14.2 (CH_3), 23.0 (CH_2CH_3), 25.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.7 (OCH_2CH_2), 29.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 31.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 33.1 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 50.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 51.3, 51.6 (NCH_2), 64.9 (CH_2O), 173.1 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 825.81 (20) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 755.78 (10) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 685.68 (20) [$\text{M} - 2 \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 615.58 (20) [$\text{M} - 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 599.62 (30) [$\text{M} - \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OHex} - \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 529.52 (100) [$\text{M} - \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OHex} - 2 \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$, 459.42 (80) [$\text{M} - \text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OHex} - 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$; **logP**: 9.07.

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3](\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\text{CH}_2\}_2$ (37)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **23**.

0.3 g (1.5 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (**34**) werden in 5 mL MeOH gelöst und mit 6.3 mL (30 mmol, 5.53 g) 2-Ethylhexylacrylat (**20**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.31 g (1.4 mmol = 93 % der Theorie bezogen auf **34**).

$\text{C}_{54}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{O}_8$ (937.43); **EA**: ber.: C, 69.19 %, H, 11.18 %, N, 5.98 %; gef.: C, 68.73 %, H, 11.58 %, N, 6.08 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1736 (vs); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.89 (m, 24 H, CH_2CH_3), 1.28 – 1.39 (m, 28 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CHCH_2CH_3), 1.56 (m, 8 H, CHCH_2O , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.40 – 2.48 (m, 20 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, NCH_2), 2.50 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.75 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.99 (m, 8 H, CH_2O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 11.1 (CHCH_2CH_3), 14.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 23.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.9 (CHCH_2CH_3), 29.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.7 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 38.9 (CHCH_2CH_3), 50.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 51.3, 51.6 (NCH_2), 67.0 (CH_2O), 173.1 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 937.87 (50) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 839.75 (100) [$\text{M} - \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$, 753.70 (60) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$, 741.62 (90) [$\text{M} - 2 \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$, 655.57 (100) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Et})^n\text{Bu} - \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$, 557.46 (40) [$\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Et})^n\text{Bu} - 2 \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$; **logP**: 9.78.

Synthese von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (40)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 11.2 mL (66 mmol, 10.71 g) 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (**38**) in 25 mL Pyridin gibt man vorsichtig 16.65 g (81 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid (**39**) und lässt die Mischung über Nacht bei 5 °C rühren. Anschließend versetzt man die Lösung mit 50 mL Wasser und 50 mL CH_2Cl_2 . Die wässrige Phase wird zweimal mit je 25 mL

CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden nacheinander mit 25 mL verdünnter Salzsäure, 25 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und mit 25 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Man erhält **40** als ein farbloses klares Öl.

Ausbeute: 19.88 g (63 mmol = 95 % der Theorie bezogen auf **38**).

C₁₅H₂₄O₅S (316.41); **EA**: ber.: C, 56.94 %, H, 7.65 %; gef.: C, 55.81 %, H, 7.33 %; **IR** (NaCl) [cm⁻¹]: [ν_{SO₃(asym)}] 1359 (vs), [ν_{SO₃(sym)}] 1189 (vs), [ν_{C-O}] 1117 (s); **¹H-NMR** (CDCl₃) [δ]: 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.34 (m, 2 H, CH₂CH₃), 1.54 (m, 2 H, CH₂CH₂-CH₃), 2.44 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 3.42 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₃), 3.52 (m, 2 H, CH₂CH₂-OⁿBu), 3.56 (m, 2 H, CH₂OⁿBu), 3.69 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2 H, S(O)₂OCH₂CH₂), 4.16 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2 H, S(O)₂OCH₂), 7.35 (m, 2 H, H_m/C₆H₄), 7.81 (m, 2 H, H_o/C₆H₄); **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃) [δ]: 14.0 (CH₂CH₃), 19.4 (CH₂CH₃), 21.8 (CCH₃), 31.8 (CH₂CH₂-CH₃), 68.8 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 69.4 (S(O)₂OCH₂), 70.2 (CH₂OⁿBu), 71.0 (CH₂CH₂OⁿBu), 71.4 (S(O)₂OCH₂CH₂), 128.1 (C_o/C₆H₄), 129.4 (C_m/C₆H₄), 133.2 (C_i/C₆H₄; CS(O)₂O), 144.9 (C_p/C₆H₄; CCH₃); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 317.14 (100) [M + H]⁺.

Synthese von C₆H₄[C(O)]₂N(CH₂CH₂O)₂(CH₂)₃CH₃ (42**)**

7.91 g (25 mmol) **40** werden in 30 mL Xylol gelöst, mit 4.63 g (25 mmol) Kaliumphthalimid (**41**) versetzt und 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem der entstandene Feststoff abfiltriert wurde, entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit ALOX als stationäre Phase und Aceton als Eluent. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Man erhält das gewünschte Produkt **42** als hellgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 6.41 g (22 mmol = 88 % der Theorie bezogen auf **40**).

C₁₆H₂₁NO₄ (291.34); **EA**: ber.: C, 65.96 %, H, 7.27 %; gef.: C, 65.75 %, H, 7.13 %; **IR** (NaCl) [cm⁻¹]: [ν_{C(O)-N-C(O)}] 1774 (s), [ν_{C=O}] 1715 (vs), [ν_{C-O}] 1117 (m); **¹H-NMR** (CDCl₃) [δ]: 0.86 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.27 (m, 2 H, CH₂CH₃), 1.48 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₃), 3.38 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.52 (m, 2 H, CH₂CH₂OⁿBu), 3.62 (m, 2 H, CH₂OⁿBu), 3.75 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 H, NCH₂CH₂), 3.88 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2 H, NCH₂), 7.70 (m, 2 H, H_β/C₆H₄), 7.82 (m, 2 H, H_α/C₆H₄); **¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃) [δ]: 14.0 (CH₂CH₃), 19.3 (CH₂CH₃), 31.8 (CH₂CH₂CH₃), 37.4 (NCH₂), 68.0 (NCH₂CH₂O), 70.1 (CH₂CH₂CH₂CH₃),

70.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}^n\text{Bu}$), 71.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}^n\text{Bu}$), 123.3 ($\text{C}_\alpha/\text{C}_6\text{H}_4$), 132.3 ($\text{C}_i/\text{C}_6\text{H}_4$), 134.0 ($\text{C}_\beta/\text{C}_6\text{H}_4$), 168.4 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 292.22 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

*Synthese von $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (**44**)*

4.37 g (15 mmol) **42** werden in 25 mL MeOH gelöst, 0.78 mL (15 mmol) Hydrazinhydrat (**43**) werden vorsichtig zugetropft und anschließend 6 h zum Rückfluss gekocht. Es wird vom entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Die verbleibende Flüssigkeit wird in der Kugelrohrdestille bei 100 °C im HV destilliert. Dabei geht das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 1.59 g (9.8 mmol = 65 % der Theorie bezogen auf **42**).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (161.24); **EA**: ber.: C, 59.59 %, H, 11.88 %, N, 8.69 %; gef.: C, 59.33 %, H, 11.53 %, N, 8.89 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH_2}] 3371 (m), [$\nu_{\text{C-O}}$] 1116 (m); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.33 (m, 2 H, CH_2CH_3), 1.43 (bs, 2 H, NH_2), 1.54 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2 H, CH_2NH_2), 3.45-3.61 (m, 8 H, CH_2); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 14.0 (CH_2CH_3), 19.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 31.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 41.6 (H_2NCH_2), 70.1 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 70.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 71.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}^n\text{Bu}$), 72.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{-O}^n\text{Bu}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 162.16 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

*Synthese von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**45**)*

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **21**.

1.0 g (6.2 mmol) **44** werden in 10 mL MeOH gelöst und mit 9.0 mL (62 mmol, 7.9 g) *tert*-Butylacrylat (**14**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine nahezu farblose ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.54 g (6.1 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **44**).

$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{NO}_6$ (417.58); **EA**: ber.: C, 63.28 %, H, 10.38 %, N, 3.35 %; gef.: C, 63.45 %, H, 10.41 %, N, 3.61 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C=O}}$] 1735 (vs), [$\nu_{\text{C-O-C}}$] 1180 (m); **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 0.88 (m, 3 H, CH_3), 1.38 (m, 2 H, CH_2CH_3), 1.41 (s, 18 H, CCH_3), 1.55 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 2.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{O})$), 2.64 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.80 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.46 (m, 8 H, CH_2O); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (CDCl_3) [δ]: 14.0 (CH_2CH_3), 19.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 28.2 (CCH_3), 31.7 ($\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{O})$), 50.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 53.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.9 ($\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$), 70.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$

CH_2CH_3), 70.6 ($^n\text{BuOCH}_2$), 71.4 ($^n\text{BuOCH}_2\text{CH}_2$), 80.4 (CH_3), 172.2 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 418.27 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; **logP**: 3.58.

Synthese von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_2$ (46)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **22**.

1.0 g (6.2 mmol) **44** werden in 10 mL MeOH gelöst und mit 10.9 mL (62 mmol, 9.69 g) Hexylacrylat (**19**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.89 g (6.1 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **44**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{NO}_6$ (473:69); **EA**: ber.: C, 65.93 %, H, 10.85 %, N, 2.96 %; gef.: C, 66.14 %, H, 10.79 %, N, 3.13 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1736 (vs), [$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$] 1179 (m); **^1H -NMR** (CDCl_3) [δ]: 0.89 (m, 9 H, CH_3), 1.30 – 1.42 (m, 14 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.56 (m, 6 H, CH_2O), 4.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CDCl_3) [δ]: 14.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 22.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.7 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 31.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.9 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 50.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 53.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 64.7 ($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$), 69.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 70.7 ($^n\text{BuOCH}_2$), 71.4 ($^n\text{BuOCH}_2\text{CH}_2$), 172.8 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 474.48 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 404.38 (20) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{10}$] $^+$; **logP**: 6.11.

Synthese von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ (47)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **23**.

1.0 g (6.2 mmol) **44** werden in 15 mL MeOH gelöst und mit 13.0 mL (62 mmol, 11.43 g) 2-Ethylhexylacrylat (**20**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.23 g (6.1 mmol = 98 % der Theorie bezogen auf **44**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{NO}_6$ (529.79); **EA**: ber.: C, 68.01 %, H, 11.22 %, N, 2.64 %; gef.: C, 68.39 %, H, 11.37 %, N, 2.75 %; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [$\nu_{\text{C}=\text{O}}$] 1735 (vs), [$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$] 1178 (m); **^1H -NMR** (CDCl_3) [δ]: 0.88 (m, 15 H, CH_2CH_3), 1.26 – 1.36 (m, 18 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CHCH_2CH_3 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.54 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.66 (t,

$^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.53 (m, 6 H, CH_2O), 3.97 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 11.1 (CHCH_2CH_3), 14.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 23.1 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.9 (CHCH_2CH_3), 29.1 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.6 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 32.9 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 38.9 (CHCH_2CH_3), 50.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 53.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 67.0 ($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$), 69.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 70.7 ($^n\text{BuOCH}_2$), 71.4 ($^n\text{BuOCH}_2\text{CH}_2$), 172.9 ($\text{C}=\text{O}$); **ESI-MS** [m/z (rel. Intens.)]: 530.56 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 432.43 (20) [$\text{M} - \text{C}(\text{Et})^n\text{Bu}$] $^+$; **logP**: 7.59.

6.5. Synthesevorschriften – Diphenylphosphinoferrocen-funktionalisierte Amidoamine (52 – 60)

Synthese von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (52)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 248 mg (0.6 mmol) Hpdpf (1-Carbonsäure-1'-(Diphenylphosphino)ferrocen) (**49**) in 20 mL CH_2Cl_2 gibt man 108 mg (0.8 mmol) HOBT (1-Hydroxybenzotriazol) (**50**) und 124 mg (0.8 mmol) EDC (N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid) (**51**) und rührt eine Stunde bei 0 °C. Nach Zugabe von 0.05 mL (0.6 mmol) *n*-Propylamin (**48**), gelöst in 5 mL CH_2Cl_2 , lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht bei 25 °C rühren und engt anschließend auf ein Volumen von etwa 5 mL ein. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit ALOX als stationäre Phase und CH_2Cl_2 als Eluenten. Die intensiv gelb-orangefarbene Fraktion wird aufgefangen und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 218 mg (0.48 mmol = 80 % der Theorie bezogen auf **48**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{NOPFe}$ (455.31); **EA**: ber.: C, 68.59 %, H, 5.76 %, N, 3.08 %; gef.: C, 68.14 %, H, 6.40 %, N, 2.99 %; **Mp.**: 98 °C; **IR** (KBr) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3293 (m), [$\nu_{\text{C=O}}$] 1635 (s), [$\nu_{\text{N-C=O}}$] 1538 (s), [$\nu_{\text{P-C}}$] 1434 (m); ^1H -NMR (CDCl_3) [δ]: 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 1.57 (m, 2 H, CH_2CH_3), 3.28 (m, 2 H, NHCH_2), 4.07 (m, 2 H, $\text{H}_\alpha/\text{PC}_5\text{H}_4$), 4.19 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $\text{H}_\alpha/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 4.42 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $\text{H}_\beta/\text{PC}_5\text{H}_4$), 4.58 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $\text{H}_\beta/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 5.91 (bs, 1 H, NH), 7.37 (m, 10 H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [δ]: 11.6 (CH_3), 23.3 (CH_2CH_3), 41.4 (NHCH_2), 69.5 ($\text{C}_\beta/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 71.5 ($\text{C}_\alpha/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 72.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $\text{C}_\beta/\text{PC}_5\text{H}_4$), 74.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14$ Hz, $\text{C}_\alpha/\text{PC}_5\text{H}_4$), 77.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7$ Hz, $\text{C}_i/\text{PC}_5\text{H}_4$),

77.7 (C_i/C(O)C₅H₄), 128.5 (d, ³J_{CP} = 7 Hz, C_m/C₆H₅), 128.9 (C_p/C₆H₅), 133.5 (d, ²J_{CP} = 19 Hz, C_o/C₆H₅), 138.5 (d, ¹J_{CP} = 9 Hz, C_i/C₆H₅), 169.7 (C=O); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: -18.4 (PPh₂).

Synthese von [CH₂NHC(O)(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄)PPh₂]₂ (53)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **52**.

695 mg (1.68 mmol) Hp₂df (**49**) werden in 25 mL CH₂Cl₂ gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 226 mg (1.68 mmol) HOBT (**50**) sowie 260 mg (1.68 mmol) EDC (**51**) zum Aktivester umgesetzt. Anschließend gibt man 48 mg (0.8 mmol) Ethylendiamin (**2**) zu. Nach entsprechender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit CH₂Cl₂/EtOH (50/1) als Eluenten erhält man einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 573 mg (0.67 mmol = 84 % der Theorie bezogen auf **2**).

C₄₈H₄₂N₂O₂P₂Fe₂ (852.50); **EA**: ber.: C, 67.63 %, H, 4.97 %, N, 3.29 %; gef.: C, 67.15 %, H, 4.94 %, N, 3.42 %; **Mp.**: 107 °C; **IR** (KBr) [cm⁻¹]: [ν_{NH}] 3318 (m), [ν_{C=O}] 1633 (s), [ν_{N-C=O}] 1538 (s), [ν_{P-C}] 1433 (m); ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 3.47 (s, 4 H, NHCH₂), 4.06 (m, 4 H, H_α/PC₅H₄), 4.20 (pt, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 4 H, H_α/C(O)C₅H₄), 4.36 (pt, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 4 H, H_β/PC₅H₄), 4.61 (pt, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 4 H, H_β/C(O)C₅H₄), 6.58 (bs, 2 H, NH), 7.34 (m, 20 H, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 40.9 (NHCH₂), 69.5 (C_β/C(O)C₅H₄), 71.9 (C_α/C(O)C₅H₄), 73.0 (d, ³J_{CP} = 5 Hz, C_β/PC₅H₄), 74.5 (d, ²J_{CP} = 14 Hz, C_α/PC₅H₄), 77.3 (d, ¹J_{CP} = 6 Hz, C_i/PC₅H₄), 77.9 (C_i/C(O)C₅H₄), 128.5 (d, ³J_{CP} = 7 Hz, C_m/C₆H₅), 128.9 (C_p/C₆H₅), 133.6 (d, ²J_{CP} = 18 Hz, C_o/C₆H₅), 138.6 (d, ¹J_{CP} = 9 Hz, C_i/C₆H₅), 171.3 (C=O); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: -18.7 (PPh₂).

Synthese von N[CH₂CH₂C(O)NHCH₂CH₂NHC(O)(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄)PPh₂]₃ (55)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **52**.

828 mg (2.0 mmol) Hp₂df (**49**) werden in 35 mL CH₂Cl₂ gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 270 mg (2.0 mmol) HOBT (**50**) sowie 310 mg (2.0 mmol) EDC (**51**) zum Aktivester umgesetzt. Anschließend gibt man 233 mg (0.65 mmol) **54** zu. Nach entsprechender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit CH₂Cl₂/EtOH (40/1) als Eluenten erhält man einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 664 mg (0.43 mmol = 66 % der Theorie bezogen auf **54**).

C₈₄H₈₄N₇O₆Fe₃P₃ (1548.07) **EA**: ber.: C, 65.17 %, H, 5.47 %, N, 6.33 %; gef.: C, 64.82 %, H, 5.56 %, N, 6.41 %; **Mp.**: 112 °C; **IR** (KBr) [cm⁻¹]: [ν_{NH}] 3299 (s), [ν_{C=O}] 1642 (s), [ν_{N-C=O}]

1538 (s), [$\nu_{\text{P-C}}$] 1433 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 2.30 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.58 (m, 6 H, NCH_2), 3.37 (m, 12 H, NHCH_2), 4.06 (m, 6 H, $\text{H}_\alpha/\text{PC}_5\text{H}_4$), 4.16 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 6 H, $\text{H}_\alpha/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 4.41 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 6 H, $\text{H}_\beta/\text{PC}_5\text{H}_4$), 4.74 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 6 H, $\text{H}_\beta/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 7.20 (bs, 6 H, NH), 7.34 (m, 30 H, C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 29.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 39.7, 40.3 (NHCH_2), 50.1 (NCH_2), 69.7 ($\text{C}_\beta/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 72.0 ($\text{C}_\alpha/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 73.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $\text{C}_\beta/\text{PC}_5\text{H}_4$), 74.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz, $\text{C}_\alpha/\text{PC}_5\text{H}_4$), 77.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 6$ Hz, $\text{C}_i/\text{PC}_5\text{H}_4$), 77.7 ($\text{C}_i/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 128.8 ($\text{C}_p/\text{C}_6\text{H}_5$), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, $\text{C}_m/\text{C}_6\text{H}_5$), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19$ Hz, $\text{C}_o/\text{C}_6\text{H}_5$), 138.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7$ Hz, $\text{C}_i/\text{C}_6\text{H}_5$), 171.0 ($\text{NHC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 173.3 ($\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: -19.0 (PPh_2).

Synthese von $\{\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]_2\}_2$ (57)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **52**.

828 mg (2.0 mmol) Hpdf (**49**) werden in 35 mL CH_2Cl_2 gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 270 mg (2.0 mmol) HOBT (**50**) sowie 310 mg (2.0 mmol) EDC (**51**) zum Aktivester umgesetzt. Anschließend gibt man 248 mg (0.48 mmol) **56** zu. Nach entsprechender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (30/1) als Eluenten erhält man einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 545 mg (0.26 mmol = 54 % der Theorie bezogen auf **56**).

$\text{C}_{114}\text{H}_{116}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Fe}_4\text{P}_4$ (2101.48) **EA**: ber.: C, 65.16 %, H, 5.56 %, N, 6.67 %; gef.: C, 64.71 %, H, 5.54 %, N, 6.43 %; **Mp.**: 122 °C; **IR** (KBr) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3286 (m), [$\nu_{\text{C=O}}$] 1636 (s), [$\nu_{\text{N-C=O}}$] 1539 (s), [$\nu_{\text{P-C}}$] 1433 (m); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 2.18 (m, 8 H, $\text{CH}_2(\text{CO})$), 2.55 (m, 12 H, NCH_2), 3.39 (m, 16 H, NHCH_2), 4.07 (m, 8 H, $\text{H}_\alpha/\text{PC}_5\text{H}_4$), 4.15 (m, 8 H, $\text{H}_\alpha/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 4.38 (m, 8 H, $\text{H}_\beta/\text{PC}_5\text{H}_4$), 4.72 (m, 8 H, $\text{H}_\beta/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 7.31 (m, 40 H, C_6H_5), 7.82 (bs, 8 H, NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 29.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 39.7, 40.3 (NHCH_2), 50.1, 50.2 (NCH_2), 69.6 ($\text{C}_\beta/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 72.1 ($\text{C}_\alpha/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 73.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4$ Hz, $\text{C}_\beta/\text{PC}_5\text{H}_4$), 74.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz, $\text{C}_\alpha/\text{PC}_5\text{H}_4$), 77.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7$ Hz, $\text{C}_i/\text{PC}_5\text{H}_4$), 77.6 ($\text{C}_i/\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, $\text{C}_m/\text{C}_6\text{H}_5$), 128.9 ($\text{C}_p/\text{C}_6\text{H}_5$), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19$ Hz, $\text{C}_o/\text{C}_6\text{H}_5$), 138.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9$ Hz, $\text{C}_i/\text{C}_6\text{H}_5$), 171.0 ($\text{NHC}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4$), 174.2 ($\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: -19.0 (PPh_2).

Synthese von $\{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (59)

1.33 g (2.5 mmol) **58** werden in 25 mL MeOH gelöst. Dazu tropft man sehr langsam 33.5 mL (500 mmol, 30.05 g) Ethylendiamin (**2**) und lässt das Reaktionsgemisch 7 Tage bei 25 °C

rühren. Im Anschluss entfernt man das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Hochvakuum und erhält das gewünschte Produkt als hellbraunes viskoses Öl.

Ausbeute: 1.67 g (2.5 mmol = 99 % der Theorie bezogen auf **58**).

$C_{29}H_{63}N_{13}O_5$ (673.89); **EA**: ber.: C, 51.69 %, H, 9.42 %, N, 27.02 %; gef.: C, 52.03 %, H, 9.67 %, N, 27.19 %; **IR** (NaCl) $[cm^{-1}]$: $[v_{NH_2}]$ 3365 (vs), $[v_{C=O}]$ 1639 (vs), $[v_{N-C=O}]$ 1561 (s); **1H -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 1.45 (bs, 10 H, NH_2), 2.29 (m, 10 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 2.40 – 2.86 (m, 28 H, CH_2), 3.18 (m, 10 H, $NCH_2CH_2C(O)$), 7.66 (m, 5 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 32.1 ($\underline{CH_2C(O)}$), 41.3 ($NH\underline{CH_2CH_2NH_2}$), 42.3 ($NHCH_2\underline{CH_2NH_2}$), 51.4 ($N\underline{CH_2CH_2NCH_2CH_2N}$), 52.0 ($NCH_2\underline{CH_2NCH_2CH_2N}$), 54.2 ($\underline{CH_2CH_2C(O)}$), 168.4 ($C=O$); **ESI-MS** $[m/z$ (rel. Intens.)]: 674.71 (5) $[M + H]^+$, 560.59 (40) $[M - (CH_2)_2C(O)NH(CH_2)_2NH_2 + H]^+$, 446.49 (100) $[M - 2 (CH_2)_2C(O)NH(CH_2)_2NH_2 + H]^+$; **logP**: -5.74.

Synthese von $Ph_2P(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)CH_2CH_2N\{CH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)PPh_2]_2\}_2$ (60**)**

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **52**.

828 mg (2.0 mmol) Hp_{df} (**49**) werden in 35 mL CH_2Cl_2 gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 270 mg (2.0 mmol) HOBT (**50**) sowie 310 mg (2.0 mmol) EDC (**51**) zum Aktivester umgesetzt. Anschließend gibt man 256 mg (0.38 mmol) **59** zu. Nach entsprechender säulenchromatographischer Aufarbeitung mit $CH_2Cl_2/EtOH$ (20/1) als Eluenten erhält man einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 323 mg (0.12 mmol = 32 % der Theorie bezogen auf **59**).

$C_{144}H_{148}N_{13}O_{10}Fe_5P_5$ (2654.89) **EA**: ber.: C, 65.15 %, H, 5.62 %, N, 6.86 %; gef.: C, 64.63 %, H, 5.23 %, N, 6.39 %; **Mp.**: 125 °C; **IR** (KBr) $[cm^{-1}]$: $[v_{NH}]$ 3298 (s), $[v_{C=O}]$ 1642 (vs), $[v_{N-C=O}]$ 1539 (vs), $[v_{P-C}]$ 1433 (m); **1H -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 2.13 – 2.76 (m, 24 H, CH_2), 3.40 – 3.71 (m, 24 H, CH_2), 4.08 (m, 10 H, H_α/PC_5H_4), 4.14 (m, 10 H, $H_\alpha/C(O)C_5H_4$), 4.38 (m, 10 H, H_β/PC_5H_4), 4.72 (m, 10 H, $H_\beta/C(O)C_5H_4$), 7.29 (m, 50 H, C_6H_5), 7.67 (bs, 10 H, NH); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 29.7 ($\underline{CH_2C(O)}$), 39.4, 40.4 ($NHCH_2$), 50.2, 50.3 ($N\underline{CH_2CH_2C(O)}$), 51.6 ($N\underline{CH_2CH_2NCH_2CH_2N}$), 51.9 ($NCH_2\underline{CH_2NCH_2CH_2N}$), 69.5 ($C_\beta/C(O)C_5H_4$), 72.0 ($C_\alpha/C(O)C_5H_4$), 73.1 (d, $^3J_{CP} = 3$ Hz, C_β/PC_5H_4), 74.3 (d, $^2J_{CP} = 15$ Hz, C_α/PC_5H_4), 76.6 (d, $^1J_{CP} = 5$ Hz, C_i/PC_5H_4), 77.6 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 128.3 (d, $^3J_{CP} = 7$ Hz, C_m/C_6H_5), 128.8 (C_p/C_6H_5), 133.5 (d, $^2J_{CP} = 19$ Hz, C_o/C_6H_5), 138.5 (d, $^1J_{CP} = 10$ Hz, C_i/C_6H_5), 171.0 ($NHC(O)C_5H_4$), 173.7 ($NHC(O)CH_2$); **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: -18.9 (PPh_2).

6.6. Synthesevorschriften – Selenophosphane (61 – 65)

Synthese von $CH_3CH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)P(Se)Ph_2$ (61)

48 mg (0.09 mmol) **52** und 8 mg (0.10 mmol) Selen werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und eine Stunde bei 25 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung durch Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Man erhält einen gelben-orangen Feststoff.

Ausbeute: 48 mg (0.09 mmol = 100 % der Theorie bezogen auf **52**).

$C_{26}H_{26}NOPFeSe$ (534.27) **EA**: ber.: C, 58.45 %, H, 4.91 %, N, 2.62 %; gef.: C, 58.16 %, H, 5.22 %, N, 2.54 %; **Mp.**: 105 °C; **IR** (KBr) $[cm^{-1}]$: $[v_{NH}]$ 3297 (s), $[v_{C=O}]$ 1642 (s), $[v_{N-C=O}]$ 1538 (s), $[v_{P-C}]$ 1434 (m), $[v_{P-Se}]$ 558 (s); **1H -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 0.97 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3), 1.67 (m, 2 H, CH_2CH_3), 3.33 (m, 2 H, $NHCH_2$), 3.92 (m, 2 H, $H_\alpha/C(O)C_5H_4$), 4.24 (m, 2 H, H_α/PC_5H_4), 4.62 (m, 2 H, H_β/PC_5H_4), 4.89 (m, 2 H, $H_\beta/C(O)C_5H_4$), 7.45 (m, 7 H, NH, H_m/C_6H_5 , H_p/C_6H_5), 7.68 (m, 4 H, H_o/C_6H_5); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 11.8 (CH_3), 23.2 (CH_2CH_3), 41.4 ($NHCH_2$), 71.2 (C_α , $C_\beta/C(O)C_5H_4$), 73.4 (d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C_β/PC_5H_4), 75.1 (d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, C_α/PC_5H_4), 75.5 (d, $^1J_{CP} = 88$ Hz, C_i/PC_5H_4), 79.1 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 128.4 (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C_m/C_6H_5), 131.7 (d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, C_p/C_6H_5), 132.1 (d, $^1J_{CP} = 11$ Hz, C_i/C_6H_5), 133.2 (C_o/C_6H_5), 169.1 (C=O); **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 30.9 (s, $^1J_{PSe} = 720$ Hz, $Ph_2P=Se$).

Synthese von $[CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)P(Se)Ph_2]_2$ (62)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **61**.

51 mg (0.06 mmol) **53** werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 11 mg (0.14 mmol) Se umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 60 mg (0.06 mmol = 100 % der Theorie bezogen auf **53**).

$C_{48}H_{42}N_2O_2P_2Fe_2Se_2$ (534.27) **EA**: ber.: C, 57.06 %, H, 4.19 %, N, 2.77 %; gef.: C, 56.94 %, H, 4.16 %, N, 2.82 %; **Mp.**: 113 °C; **IR** (KBr) $[cm^{-1}]$: $[v_{NH}]$ 3288 (m), $[v_{C=O}]$ 1643 (s), $[v_{N-C=O}]$ 1538 (s), $[v_{P-C}]$ 1435 (m), $[v_{P-Se}]$ 558 (s); **1H -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 3.61 (bs, 4 H, $NHCH_2$), 4.05 (m, 4 H, $H_\alpha/C(O)C_5H_4$), 4.31 (m, 4 H, H_α/PC_5H_4), 4.56 (m, 4 H, H_β/PC_5H_4), 4.86 (m, 4 H, $H_\beta/C(O)C_5H_4$), 7.45 (m, 12 H, H_m/C_6H_5 , H_p/C_6H_5), 7.65 (bs, 2 H, NH), 7.72 (m, 8 H, H_o/C_6H_5); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) $[\delta]$: 40.4 ($NHCH_2$), 70.1 ($C_\beta/C(O)C_5H_4$), 72.1 ($C_\alpha/C(O)C_5H_4$), 73.9 (d, $^3J_{CP} = 9$ Hz, C_β/PC_5H_4), 75.2 (d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, C_α/PC_5H_4), 75.3 (d, $^1J_{CP} = 88$ Hz, C_i/PC_5H_4), 78.2 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 13$ Hz, C_m/C_6H_5), 131.7 (d, $^4J_{CP} =$

4 Hz, C_p/C₆H₅), 132.1 (d, ¹J_{CP} = 11 Hz, C_i/C₆H₅), 133.4 (C_o/C₆H₅), 170.3 (C=O); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 30.7 (s, ¹J_{PSe} = 723 Hz, Ph₂P=Se).

Synthese von $N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)P(Se)Ph_2]_3$ (63)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **61**.

46 mg (0.03 mmol) **55** werden in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 10 mg (0.13 mmol) Se umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 53 mg (0.03 mmol = 100 % der Theorie bezogen auf **55**).

C₈₄H₈₄N₇O₆P₃Fe₃Se₃ (1784.95) **EA**: ber.: C, 56.52 %, H, 4.74 %, N, 5.49 %; gef.: C, 56.31 %, H, 4.92 %, N, 5.67 %; **Mp.**: 117 °C; **IR** (KBr) [cm⁻¹]: [ν_{NH}] 3287 (m), [ν_{C=O}] 1643 (s), [ν_{N-C=O}] 1539 (s), [ν_{P-C}] 1436 (m), [ν_{P=Se}] 558 (s); ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 2.34 (m, 6 H, CH₂C(O)), 2.67 (m, 6 H, NCH₂), 3.44 (m, 12 H, NHCH₂), 4.08 (m, 6 H, H_α/C(O)C₅H₄), 4.31 (m, 6 H, H_α/PC₅H₄), 4.61 (m, 6 H, H_β/PC₅H₄), 4.88 (m, 6 H, H_β/C(O)C₅H₄), 7.22 (bs, 6H, NH), 7.47 (m, 18 H, H_m/C₆H₅, H_p/C₆H₅), 7.71 (m, 12 H, H_o/C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 29.9 (CH₂C(O)), 39.9, 40.5 (NHCH₂), 50.2 (NCH₂), 70.3 (C_β/C(O)C₅H₄), 72.0 (C_α/C(O)C₅H₄), 73.5 (d, ³J_{CP} = 10 Hz, C_β/PC₅H₄), 75.1 (d, ²J_{CP} = 12 Hz, C_α/PC₅H₄), 75.4 (d, ¹J_{CP} = 90 Hz, C_i/PC₅H₄), 78.7 (C_i/C(O)C₅H₄), 128.6 (d, ³J_{CP} = 13 Hz, C_m/C₆H₅), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 5 Hz, C_p/C₆H₅), 132.0 (d, ¹J_{CP} = 11 Hz, C_i/C₆H₅), 133.3 (C_o/C₆H₅), 170.4 (NHC(O)C₅H₄), 173.4 (NHC(O)CH₂); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 30.7 (s, ¹J_{PSe} = 722 Hz, Ph₂P=Se).

Synthese von $\{CH_2N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)P(Se)Ph_2]_2\}_2$ (64)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **61**.

42 mg (0.02 mmol) **57** werden in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 8 mg (0.10 mmol) Se umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 48 mg (0.02 mmol = 100 % der Theorie bezogen auf **57**).

C₁₁₄H₁₁₆N₁₀O₈P₄Fe₄Se₄ (2417.32) **EA**: ber.: C, 56.64 %, H, 4.84 %, N, 5.79 %; gef.: C, 56.35 %, H, 4.90 %, N, 5.89 %; **Mp.**: 125 °C; **IR** (KBr) [cm⁻¹]: [ν_{NH}] 3287 (m), [ν_{C=O}] 1644 (s), [ν_{N-C=O}] 1538 (s), [ν_{P-C}] 1436 (m), [ν_{P=Se}] 558 (s); ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 2.16 – 2.49 (m, 24 H, CH₂C(O), NCH₂), 3.46 (m, 12 H, NHCH₂), 4.10 (m, 8 H, H_α/C(O)C₅H₄), 4.33 (m, 8 H, H_α/PC₅H₄), 4.59 (m, 8 H, H_β/PC₅H₄), 4.87 (m, 8 H, H_β/C(O)C₅H₄), 7.45 (m, 24 H, H_m/C₆H₅, H_p/C₆H₅), 7.67 (m, 16 H, H_o/C₆H₅), 7.73 (bs, 8 H, NH); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 29.9 (CH₂C(O)), 39.9, 40.4 (NHCH₂), 50.2 (NCH₂), 70.0 (C_β/C(O)C₅H₄), 72.0 (C_α/C(O)C₅H₄),

73.8 (d, $^3J_{CP} = 9$ Hz, C_β/PC_5H_4), 75.2 (d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, C_α/PC_5H_4), 75.5 (d, $^1J_{CP} = 86$ Hz, C_i/PC_5H_4), 78.1 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 128.3 (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C_m/C_6H_5), 131.6 (d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, C_p/C_6H_5), 132.2 (d, $^1J_{CP} = 11$ Hz, C_i/C_6H_5), 133.3 (C_o/C_6H_5), 170.0 ($NHC(O)C_5H_4$), 173.3 ($NHC(O)CH_2$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 30.6 (s, $^1J_{PSe} = 723$ Hz, $Ph_2P=Se$).

Synthese von $Ph_2P(Se)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)CH_2CH_2N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)P(Se)Ph_2]_2$ (65)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **61**.

53 mg (0.02 mmol) **60** werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 11 mg (0.14 mmol) Se umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: 61 mg (0.02 mmol = 100 % der Theorie bezogen auf **60**).

$C_{144}H_{148}N_{13}O_{10}P_5Fe_5Se_5$ (3049.69) **EA**: ber.: C, 56.71 %, H, 4.89 %, N, 5.97 %; gef.: C, 56.31 %, H, 4.94 %, N, 6.02 %; **Mp.**: 131 °C; **IR** (NaCl) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3287 (m), [$\nu_{C=O}$] 1643 (s), [$\nu_{N-C=O}$] 1539 (s), [ν_{P-C}] 1435 (m), [ν_{P-Se}] 558 (s); 1H -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 2.03 – 2.67 (m, 28 H, $CH_2C(O)$, NCH_2), 3.47 (m, 28 H, $NHCH_2$), 4.15 (m, 10 H, $H_\alpha/C(O)C_5H_4$), 4.32 (m, 10 H, H_α/PC_5H_4), 4.59 (m, 10 H, H_β/PC_5H_4), 4.88 (m, 10 H, $H_\beta/C(O)C_5H_4$), 7.45 (m, 30 H, H_m/C_6H_5 , H_p/C_6H_5), 7.67 (m, 20 H, H_o/C_6H_5); 7.72 (bs, 6 H, NH); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 29.8 ($\underline{CH_2}C(O)$), 39.7, 40.5 ($NHCH_2$), 50.1, 50.3 ($NCH_2CH_2C(O)$), 51.6 ($NCH_2CH_2N-CH_2CH_2N$), 51.8 ($NCH_2CH_2NCH_2CH_2N$), 70.1 ($C_\beta/C(O)C_5H_4$), 72.1 ($C_\alpha/C(O)C_5H_4$), 73.7 (d, $^3J_{CP} = 8$ Hz, C_β/PC_5H_4), 75.4 (d, $^2J_{CP} = 11$ Hz, C_α/PC_5H_4), 75.6 (d, $^1J_{CP} = 88$ Hz, C_i/PC_5H_4), 78.2 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 128.3 (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C_m/C_6H_5), 131.5 (d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, C_p/C_6H_5), 132.2 (d, $^1J_{CP} = 11$ Hz, C_i/C_6H_5), 133.2 (C_o/C_6H_5), 170.1 ($NHC(O)C_5H_4$), 173.2 ($NHC(O)CH_2$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 30.7 (s, $^1J_{PSe} = 722$ Hz, $Ph_2P=Se$).

6.7. Synthesevorschriften – Komplexierung des Allyl-Palladium-Bausteins (67 – 71)

Synthese von $CH_3CH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)PPh_2Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl$ (67)

182 mg (0.40 mmol) **52** und 77 mg (0.21 mmol) $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ (**66**) werden in 25 mL CH_2Cl_2 gelöst und drei Stunden bei 25 °C gerührt. Durch Zugabe von 40 mL *n*-Hexan wurde ein gelb-orangefarbenes Produkt ausgefällt, welches anschließend abfiltriert wurde. Der

Feststoff wird dreimal mit je 25 mL *n*-Hexan gewaschen und danach im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 230 mg (0.36 mmol = 90 % der Theorie bezogen auf **52**).

$C_{29}H_{31}NOPFePdCl$ (638.25); **EA**: ber.: C, 54.57 %, H, 4.90 %, N, 2.91 %; gef.: C, 54.44 %, H, 5.12 %, N, 2.99 %; **Mp.**: 150 °C (Zers.); **IR** (KBr) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3317 (m), [$\nu_{C=O}$] 1644 (s), [$\nu_{N-C=O}$] 1538 (s), [ν_{Allyl}] 1481 (w), [ν_{P-C}] 1435 (m); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 0.97 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3), 1.66 (m, 2 H, CH_2CH_3), 2.62 (m, 1 H, $\eta^3-C_3H_5$), 2.88 (m, 1 H, $\eta^3-C_3H_5$), 3.31 (m, 2 H, $NHCH_2$), 3.73 (m, 1 H, C_5H_4), 3.80 (m, 1 H, $\eta^3-C_3H_5$), 3.86 (m, 1 H, C_5H_4), 4.25 (m, 1 H, C_5H_4), 4.28 (m, 1 H, C_5H_4), 4.56 (m, 1 H, C_5H_4), 4.59 (m, 1 H, C_5H_4), 4.77 (m, 1 H, $\eta^3-C_3H_5$), 5.01 (m, 1 H, C_5H_4), 5.14 (m, 1 H, C_5H_4), 5.55 (m, 1 H, $\eta^3-C_3H_5$), 7.13 (m, 1 H, NH), 7.40 – 7.69 (m, 10 H, C_6H_5); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 11.7 (CH_3), 23.3 (CH_2CH_3), 41.5 ($NHCH_2$), 61.9 ($CH_2/\eta^3-C_3H_5$), 70.2 ($C_\beta/C(O)C_5H_4$), 73.4 ($C_\alpha/C(O)C_5H_4$), 74.3 (d, $^1J_{CP} = 47$ Hz, C_i/PC_5H_4), 74.8 (d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C_β/PC_5H_4), 76.4 (d, $^2J_{CP} = 15$ Hz, C_α/PC_5H_4), 78.5 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 118.2 ($CH/\eta^3-C_3H_5$), 128.4, 128.5 (d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C_m/C_6H_5), 130.2, 130.4 (C_p/C_6H_5), 132.7, 133.4 (d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, C_o/C_6H_5), 135.4, 135.9 (d, $^1J_{CP} = 44$ Hz, C_i/C_6H_5), 169.2 (C=O); **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 10.7 (PPh_2Pd).

Synthese von $[CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)PPh_2Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl]_2$ (68**)**

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **67**.

170 mg (0.20 mmol) **53** werden in 25 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 77 mg (0.21 mmol) $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ (**66**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 214 mg (0.17 mmol = 88 % der Theorie bezogen auf **53**).

$C_{54}H_{52}N_2O_2P_2Fe_2Pd_2Cl_2$ (1218.39); **EA**: ber.: C, 53.23 %, H, 4.30 %, N, 2.30 %; gef.: C, 53.46 %, H, 4.31 %, N, 2.20 %; **Mp.**: 160 °C (Zers.); **IR** (KBr) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3318 (m), [$\nu_{C=O}$] 1642 (s), [$\nu_{N-C=O}$] 1537 (s), [ν_{Allyl}] 1482 (w), [ν_{P-C}] 1435 (m); **1H -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 2.67 (m, 2 H, $\eta^3-C_3H_5$), 2.97 (m, 2 H, $\eta^3-C_3H_5$), 3.59 (s, 4 H, $NHCH_2$), 3.86 (m, 2 H, $\eta^3-C_3H_5$), 4.03 (m, 4 H, C_5H_4), 4.27 (m, 4 H, C_5H_4), 4.44 (m, 4 H, C_5H_4), 4.80 (m, 2 H, $\eta^3-C_3H_5$), 4.97 (m, 4 H, C_5H_4), 5.68 (m, 2 H, $\eta^3-C_3H_5$), 7.38 – 7.71 (m, 22 H, NH, C_6H_5); **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** ($CDCl_3$) [δ]: 40.6 (CH_2NH), 61.7 ($CH_2/\eta^3-C_3H_5$), 70.2 (C_β/C_5H_4), 72.6 (C_α/C_5H_4), 73.7 (d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C_β/PC_5H_4), 74.5 (d, $^1J_{CP} = 44$ Hz, C_i/PC_5H_4), 76.4 (d, $^2J_{CP} = 14$ Hz, $C_\alpha/C(O)C_5H_4$), 77.4 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 118.3 ($CH/\eta^3-C_3H_5$), 128.6 (d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C_m/C_6H_5),

130.3 (C_p/C_6H_5), 133.2 (d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, C_o/C_6H_5), 135.4 (d, $^1J_{CP} = 44$ Hz, C_i/C_6H_5), 170.7 ($C=O$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 11.6 (PPh_2Pd).

Synthese von $N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)PPh_2Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl]_3$ (69)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **67**.

184 mg (0.12 mmol) **55** werden in 25 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 73 mg (0.20 mmol) $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ (**66**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 234 mg (0.11 mmol = 93 % der Theorie bezogen auf **55**).

$C_{93}H_{99}N_7O_6Fe_3P_3Pd_3Cl_3$ (2096.90) **EA**: ber.: C, 53.27 %, H, 4.76 %, N, 4.68 %; gef.: C, 53.13 %, H, 4.91 %, N, 4.52 %; **Mp.**: 167 °C (Zers.); **IR** (KBr) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3300 (m), [$\nu_{C=O}$] 1641 (s), [$\nu_{N-C=O}$] 1539 (s), [ν_{Allyl}] 1480 (w), [ν_{P-C}] 1435 (m); 1H -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 2.37 (m, 6 H, $CH_2C(O)$), 2.69 (m, 3 H, $\eta^3-C_3H_5$), 2.72 (m, 6 H, NCH_2), 2.96 (m, 3 H, $\eta^3-C_3H_5$), 3.44 (m, 12 H, $NHCH_2$), 3.87 (m, 3 H, $\eta^3-C_3H_5$), 4.00 (m, 6 H, C_5H_4), 4.29 (m, 6 H, C_5H_4), 4.53 (m, 6 H, C_5H_4), 4.79 (m, 3 H, $\eta^3-C_3H_5$), 5.01 (m, 6 H, C_5H_4), 5.64 (m, 3 H, $\eta^3-C_3H_5$), 7.32 – 7.74 (m, 36 H, NH , C_6H_5); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 29.9 ($CH_2C(O)$), 39.6, 39.9 ($NHCH_2$), 50.0 (NCH_2), 59.9 ($CH_2/\eta^3-C_3H_5$), 69.9 ($C_\beta/C(O)C_5H_4$), 72.4 ($C_\alpha/C(O)C_5H_4$), 73.6 (d, $^3J_{CP} = 7$ Hz, C_β/PC_5H_4), 73.7 (d, $^1J_{CP} = 43$ Hz, C_i/PC_5H_4), 74.5 (d, $^2J_{CP} = 15$ Hz, C_α/PC_5H_4), 77.5 ($C_i/C(O)C_5H_4$), 118.4 ($CH/\eta^3-C_3H_5$), 128.3 (d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C_m/C_6H_5), 130.3 (C_p/C_6H_5), 132.7 (d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, C_o/C_6H_5), 135.6 (d, $^1J_{CP} = 42$ Hz, C_i/C_6H_5), 170.6 ($NHC(O)C_5H_4$), 171.9 ($NHC(O)CH_2$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 11.5 (PPh_2Pd).

Synthese von $\{CH_2N[CH_2CH_2C(O)NHCH_2CH_2NHC(O)(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)PPh_2Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl]_2\}_2$ (70)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **67**.

189 mg (0.09 mmol) **57** werden in 25 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 73 mg (0.20 mmol) $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ (**66**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelb-orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 227 mg (0.09 mmol = 89 % der Theorie bezogen auf **57**).

$C_{126}H_{136}N_{10}O_8Fe_4P_4Pd_4Cl_4$ (2833.26) **EA**: ber.: C, 53.41 %, H, 4.84 %, N, 4.94 %; gef.: C, 53.94 %, H, 4.96 %, N, 5.28 %; **Mp.**: 170 °C (Zers.); **IR** (KBr) [cm^{-1}]: [ν_{NH}] 3299 (m), [$\nu_{C=O}$] 1645 (s), [$\nu_{N-C=O}$] 1538 (s), [ν_{Allyl}] 1480 (w), [ν_{P-C}] 1435 (m); 1H -NMR ($CDCl_3$) [δ]: 2.38 (m,

12 H, CH₂C(O)), 2.65 (m, 4 H, η^3 -C₃H₅), 2.76 (m, 8 H, NCH₂), 2.95 (m, 4 H, η^3 -C₃H₅), 3.42 (m, 16 H, NHCH₂), 3.84 (m, 4 H, η^3 -C₃H₅), 4.04 (m, 8 H, C₅H₄), 4.29 (m, 8 H, C₅H₄), 4.55 (m, 8 H, C₅H₄), 4.77 (m, 4 H, η^3 -C₃H₅), 5.00 (m, 8 H, C₅H₄), 5.63 (m, 4 H, η^3 -C₃H₅), 7.31 – 7.73 (m, 48 H, NH, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 29.8 (CH₂C(O)), 39.3, 40.4 (NHCH₂), 51.2, 51.4 (NCH₂), 61.3 (CH₂/η³-C₃H₅), 70.3 (C_β/C(O)C₅H₄), 72.5 (C_α/C(O)C₅H₄), 73.8 (d, ³J_{CP} = 10 Hz, C_β/C₅H₄), 74.5 (d, ¹J_{CP} = 46 Hz, C_i/PC₅H₄), 74.7 (d, ²J_{CP} = 15 Hz, C_α/C₅H₄), 78.0 (C_i/C(O)C₅H₄), 118.4 (CH/η³-C₃H₅), 128.6 (d, ³J_{CP} = 10 Hz, C_m/C₆H₅), 130.6 (C_p/C₆H₅), 133.1 (d, ²J_{CP} = 12 Hz, C_o/C₆H₅), 133.6 (d, ¹J_{CP} = 42 Hz, C_i/C₆H₅), 169.9 (NHC(O)C₅H₄), 171.4 (NHC(O)CH₂); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 12.1 (PPh₂Pd).

Synthese von Cl(η³-C₃H₅)PdPh₂P(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄)C(O)NHCH₂CH₂NHC(O)CH₂CH₂-N{CH₂CH₂N[CH₂CH₂C(O)NHCH₂CH₂NHC(O)(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₄)PPh₂Pd(η³-C₃H₅)Cl]₂ (71)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **67**.

186 mg (0.07 mmol) **60** werden in 25 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 66 mg (0.18 mmol) [(η³-C₃H₅)PdCl]₂ (**66**) umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man einen gelborangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 205 mg (0.06 mmol = 82 % der Theorie bezogen auf **60**).

C₁₅₉H₁₇₃N₁₃O₁₀Fe₅P₅Pd₅Cl₅ (3569.61) EA: ber.: C, 53.50 %, H, 4.88 %, N, 5.10 %; gef.: C, 54.02 %, H, 4.75 %, N, 5.43 %; Mp.: 170 °C (Zers.); IR (KBr) [cm⁻¹]: [ν_{NH}] 3292 (s), [ν_{C=O}] 1642 (vs), [ν_{N-C=O}] 1539 (vs), [ν_{Allyl}] 1481 (w), [ν_{P-C}] 1435 (m); ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 2.58 – 3.07 (m, 34 H, CH₂C(O), NCH₂, η³-C₃H₅), 3.30 – 3.59 (m, 24 H, NHCH₂), 3.84 (m, 5 H, η³-C₃H₅), 4.07 (m, 10 H, C₅H₄), 4.31 (m, 10 H, C₅H₄), 4.54 (m, 10 H, C₅H₄), 4.77 (m, 5 H, η³-C₃H₅), 5.03 (m, 10 H, C₅H₄), 5.65 (m, 5 H, η³-C₃H₅), 7.31 – 7.73 (m, 60 H, NH, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 29.9 (CH₂C(O)), 39.5, 40.2 (NHCH₂), 50.1, 50.3 (NCH₂CH₂-C(O)), 51.6 (NCH₂CH₂N-CH₂CH₂N), 52.1 (NCH₂CH₂NCH₂CH₂N), 61.4 (CH₂/η³-C₃H₅), 70.3 (C_β/C(O)C₅H₄), 72.6 (C_α/C(O)C₅H₄), 73.8 (d, ³J_{CP} = 8 Hz, C_β/PC₅H₄), 74.4 (d, ¹J_{CP} = 45 Hz, C_i/PC₅H₄), 74.8 (d, ²J_{CP} = 14 Hz, C_α/PC₅H₄), 77.9 (C_i/C(O)C₅H₄), 118.3 (CH/η³-C₃H₅), 128.5 (d, ³J_{CP} = 10 Hz, C_m/C₆H₅), 130.4 (C_p/C₆H₅), 133.2 (d, ²J_{CP} = 11 Hz, C_o/C₆H₅), 133.4 (d, ¹J_{CP} = 44 Hz, C_i/C₆H₅), 170.0 (NHC(O)C₅H₄), 170.8 (NHC(O)CH₂); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 11.7 (PPh₂Pd).

6.8. Katalytische Messungen – Suzuki-Miyaura-Reaktion

Umsetzung von 2-Bromtoluol mit Phenylboronsäure

500 mg (2.92 mmol) 2-Bromtoluol (**72**), 470 mg (3.85 mmol) Phenylboronsäure (**73**), 1.21 g (8.76 mmol) K_2CO_3 (**74**) und 111 mg (0.48 mmol) Acetylferrocen (**75**) werden in 10 mL eines Lösungsmittelgemisches, bestehend aus Dioxan/Wasser (2:1), gelöst. Nach Zugabe der entsprechenden Menge des Katalysators (**Tab. 9**) wird die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C gerührt. Es werden Proben von 1 mL nach definierten Abständen (2.5, 5, 10, 20, 30 und 60 min) entnommen. Diese werden anschließend durch eine Schicht Kieselgel mit Diethylether als Eluent filtriert. Das Filtrat wird im Membranpumpenvakuum getrocknet und der Umsatz mittels 1H -NMR Spektroskopie bestimmt.

Tab. 9: Eingesetzte Katalysatormengen.

[Kat]	0.25 mol-% in mg	0.1 mol-% in mg
67	4.7	1.9
68	4.4	1.8
69	5.1	2.0
70	5.2	2.1
71	5.2	2.1

Tab. 10: Erhaltene Umsätze der Katalyse bei einer Kat.-konzentration von 0.25 mol-%.

Zeit in min	67	68	69	70	71
2.5	22	17	11	7	1
5	54	35	30	22	20
10	98	65	61	43	41
20	100	90	72	63	64
30	100	98	88	86	83
60	100	100	100	100	90

Tab. 11: Erhaltene Umsätze der Katalyse bei einer Kat.-konzentration von 0.1 mol-%.

Zeit in min	67	68	69	70	71
2.5	32	16	8	3	1
5	62	35	15	8	4
10	92	60	37	19	14
20	100	88	79	45	38
30	100	98	90	66	59
60	100	100	100	90	83

Tab. 12: TON- und TOF-Werte.

Verbindung	c in mol-%	Umsatz in %	Zeit in min	TON	TOF in h ⁻¹
67	0.25	100	20	400	1200
	0.1	100	20	400	1200
68	0.25	100	60	360	1080
	0.1	100	60	352	1056
69	0.25	100	60	288	864
	0.1	100	60	316	948
70	0.25	100	60	252	756
	0.1	90	60	180	540
71	0.25	90	60	256	768
	0.1	83	60	152	456

6.9. Potentiometrische Messungen – Messdaten

6.9.1. Kalibrierung – Ionophore mit Ethylendiamin als zentralen Baustein

Tab. 13: Messdaten von **21** mit DBP, NPOE bzw. DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung Cu(NO₃)₂: 10⁻³ M; Dauer der Konditionierung: 1, 3 Tage.

c in mol/L	log c	21-DBP		21-NPOE	21-DIDA	
		1 d [10 ⁻³ M]	3 d [10 ⁻³ M]	1 d [10 ⁻³ M]	1 d [10 ⁻³ M]	3 d [10 ⁻³ M]
1.20•10 ⁻⁶	-5.92	120	150	215	237	256
6.10•10 ⁻⁶	-5.21	121	150	220	243	252
2.40•10 ⁻⁵	-4.62	125	154	228	248	250
9.80•10 ⁻⁵	-4.01	137	163	222	264	258
3.90•10 ⁻⁴	-3.41	157	173	235	278	268
1.60•10 ⁻³	-2.80	184	190	248	293	278
6.30•10 ⁻³	-2.20	219	213	258	311	294
2.50•10 ⁻²	-1.60	248	234	264	327	310
1.00•10 ⁻¹	-1.00	269	256	267	339	330
Anstieg in mV:		33	19	11	25	22
Nachweisgrenze in M:		1.4•10 ⁻⁴	3.5•10 ⁻⁴	---	1.2•10 ⁻⁴	1.1•10 ⁻⁴

Tab. 14: Messdaten von **22** mit DBP, NPOE bzw. BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

		22-DBP	22-NPOE	22-BOS
c in mol/L	log c	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	263	255	274
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	264	254	273
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	263	253	272
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	263	253	271
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	265	254	270
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	269	259	270
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	278	267	281
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	288	277	292
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	296	285	300
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		18 $2.0 \cdot 10^{-4}$	21 $3.3 \cdot 10^{-4}$	20 $2.5 \cdot 10^{-4}$

Tab. 15: Messdaten von **22** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 5, 12, 30 Tage.

		22-DIDA			
c in mol/L	log c	1 d [10^{-3} M]	5 d [10^{-3} M]	12 d [10^{-3} M]	30 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	208	216	237	238
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	209	216	238	239
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	208	217	237	238
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	212	221	239	241
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	215	224	243	245
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	229	236	252	253
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	243	252	265	267
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	263	267	282	282
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	275	277	292	291
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		28 $6.8 \cdot 10^{-5}$	27 $7.2 \cdot 10^{-5}$	25 $8.2 \cdot 10^{-5}$	24 $7.4 \cdot 10^{-5}$

Tab. 16: Messdaten von **23** mit DBP bzw. NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 7 Tage.

c in mol/L	log c	23-DBP	23-NPOE	
		1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]	7 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	272	281	261
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	270	280	267
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	269	280	275
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	268	281	284
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	267	277	291
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	268	274	299
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	276	267	300
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	284	259	296
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	291	254	295
Anstieg in mV:		15	---	---
Nachweisgrenze in M:		$4.3 \cdot 10^{-4}$	---	---

Tab. 17: Messdaten von **23** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 7 Tage.

c in mol/L	log c	23-DIDA		23-BOS	
		1 d [10^{-3} M]	7 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]	7 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	240	217	166	208
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	245	226	171	228
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	248	235	179	248
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	250	243	189	261
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	252	249	198	270
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	264	258	208	281
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	281	268	226	292
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	294	272	244	297
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	300	272	256	300
Anstieg in mV:		25	17	27	21
Nachweisgrenze in M:		$8.9 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$8.4 \cdot 10^{-6}$

6.9.2. Kalibrierung – Ionophore mit 2-Diethylaminoethylamin als zentralen Baustein

Tab. 18: Messdaten von **25** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

c in mol/L	log c	25-DIDA		25-BOS	
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	260	260	298	284
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	259	260	292	280
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	268	259	298	283
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	273	258	300	285
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	278	264	301	281
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	289	270	317	288
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	291	275	312	285
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	289	271	318	294
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	286	273	316	285
Anstieg in mV:		---	---	---	---
Nachweisgrenze in M:		---	---	---	---

Tab. 19: Messdaten von **26** mit DBP bzw. NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

c in mol/L	log c	26-DBP		26-NPOE	
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	215	209	210	232
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	216	205	215	234
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	217	204	216	237
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	219	204	218	240
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	221	201	219	243
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	229	210	221	245
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	236	214	224	247
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	240	217	226	240
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	238	218	225	233
Anstieg in mV:		---	---	---	---
Nachweisgrenze in M:		---	---	---	---

Tab. 20: Messdaten von **26** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

c in mol/L	log c	26-DIDA		26-BOS	
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	256	233	230	207
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	253	237	232	213
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	252	241	235	217
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	253	245	239	224
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	255	250	243	229
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	260	260	252	239
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	266	273	260	251
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	269	284	265	256
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	266	292	268	258
Anstieg in mV:		---	22	13	16
Nachweisgrenze in M:		---	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$

6.9.3. Kalibrierung – Ionophor mit 4-(2-Aminoethyl)morpholin als zentralen Baustein

Tab. 21: Messdaten von **29** mit DBP als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungs-lösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8 Tage.

c in mol/L	log c	29-DBP			
		1 d [10^{-1} M]	8 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	201	270	283	286
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	200	278	281	286
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	202	290	280	287
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	210	300	279	290
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	220	309	275	289
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	232	315	276	288
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	256	319	280	282
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	277	323	284	284
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	288	323	285	280
Anstieg in mV:		30	14	---	---
Nachweisgrenze in M:		$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	---	---

Tab. 22: Messdaten von **29** mit NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 30 Tage.

c in mol/L	log c	29-NPOE		
		1 d [10^{-1} M]	8 d [10^{-1} M]	30 d [10^{-1} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	200	234	287
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	200	235	279
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	200	234	275
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	201	234	275
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	209	235	276
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	222	245	279
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	245	262	286
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	265	276	292
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	277	284	300
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		31 $7.2 \cdot 10^{-5}$	26 $1.9 \cdot 10^{-4}$	14 $8.2 \cdot 10^{-5}$

Tab. 23: Messdaten von **29** mit NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 30 Tage.

c in mol/L	log c	29-NPOE		
		1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	30 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	181	244	247
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	183	244	251
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	188	245	256
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	195	249	262
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	202	254	267
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	213	261	277
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	232	275	284
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	251	287	291
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	260	296	295
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		28 $2.6 \cdot 10^{-5}$	22 $8.1 \cdot 10^{-5}$	15 $6.0 \cdot 10^{-6}$

Tab. 24: Messdaten von **29** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 16 Tage.

c in mol/l	log c	29-DIDA		
		1 d [10^{-1} M]	8 d [10^{-1} M]	16 d [10^{-1} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	218	186	259
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	218	180	260
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	218	180	261
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	222	186	261
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	227	187	263
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	235	190	267
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	255	199	276
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	274	213	287
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	284	222	295
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		28 $8.3 \cdot 10^{-5}$	22 $3.9 \cdot 10^{-4}$	19 $4.2 \cdot 10^{-4}$

Tab. 25: Messdaten von **29** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 16, 30 Tage.

c in mol/L	log c	29-DIDA			
		1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	16 d [10^{-3} M]	30 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	194	173	210	216
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	201	174	212	229
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	209	178	216	239
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	213	187	222	248
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	221	191	228	255
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	233	203	238	264
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	253	222	252	280
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	273	240	267	292
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	285	249	278	302
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		27 $1.0 \cdot 10^{-5}$	28 $3.9 \cdot 10^{-5}$	27 $9.3 \cdot 10^{-5}$	25 $2.3 \cdot 10^{-5}$

Tab. 26: Messdaten von **29** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 7 Tage.

c in mol/L	log c	29-BOS				
		1 d [10^{-1} M]	7 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	7 d [10^{-3} M]	14 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	219	224	195	209	251
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	227	225	202	213	252
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	230	227	211	228	254
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	236	223	219	240	253
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	242	222	228	245	259
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	252	225	241	259	271
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	270	228	260	278	283
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	289	239	281	298	291
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	298	248	295	309	300
Anstieg in mV:		26	---	30	30	21
Nachweisgrenze in M:		$2.4 \cdot 10^{-5}$	---	$9.4 \cdot 10^{-6}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$

6.9.4. Kalibrierung – Ionophore mit Bis-(2-aminoethyl)amin als zentralen Baustein

Tab. 27: Messdaten von **31** mit DBP, NPOE bzw. DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 3 Tage.

c in mol/L	log c	31-DBP	31-NPOE	31-DIDA	
		1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]	3 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	266	249	256	203
$8.00 \cdot 10^{-6}$	-5.10	268	258	255	205
$2.00 \cdot 10^{-5}$	-4.70	271	263	260	209
$4.90 \cdot 10^{-5}$	-4.31	275	267	268	214
$1.10 \cdot 10^{-4}$	-3.96	278	277	282	221
$8.30 \cdot 10^{-4}$	-3.08	282	286	298	237
$2.50 \cdot 10^{-3}$	-2.60	283	295	316	249
$1.30 \cdot 10^{-2}$	-1.89	286	299	326	263
Anstieg in mV:		---	19	24	20
Nachweisgrenze in M:		---	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$

Tab. 28: Messdaten von **32** mit DBP bzw. NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

c in mol/L	log c	32-DBP		32-NPOE	
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	266	282	326	223
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	272	279	320	223
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	275	279	319	229
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	280	280	316	238
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	285	282	312	246
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	290	291	306	256
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	302	301	298	266
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	310	305	287	274
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	312	309	283	276
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		15 $3.7 \cdot 10^{-5}$	13 $5.5 \cdot 10^{-3}$	---	27 $2.6 \cdot 10^{-5}$

Tab. 29: Messdaten von **32** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 14 Tage.

c in mol/L	log c	32-DIDA			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	14 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	200	168	177	158
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	201	179	179	162
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	204	188	185	171
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	208	193	201	184
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	212	202	216	193
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	224	216	230	210
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	236	231	243	220
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	251	248	261	233
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	257	258	273	240
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		24 $1.7 \cdot 10^{-4}$	27 $1.2 \cdot 10^{-5}$	27 $2.0 \cdot 10^{-6}$	25 $7.0 \cdot 10^{-6}$

Tab. 30: Messdaten von **32** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 14 Tage.

c in mol/L	log c	32-BOS			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	14 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	244	195	182	181
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	250	194	191	190
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	252	197	197	203
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	264	202	203	218
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	270	207	210	225
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	280	215	223	241
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	290	233	238	251
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	300	247	252	263
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	306	258	263	268
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		18 $5.6 \cdot 10^{-6}$	27 $8.4 \cdot 10^{-5}$	27 $4.0 \cdot 10^{-5}$	25 $3.1 \cdot 10^{-6}$

Tab. 31: Messdaten von **33** mit DBP bzw. NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 7 Tage.

c in mol/L	log c	33-DBP		33-NPOE		
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	7 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	301	182	324	188	264
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	300	210	329	193	269
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	300	225	330	201	278
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	298	237	328	211	287
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	293	244	317	221	295
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	288	252	311	231	307
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	279	263	293	242	314
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	272	265	283	254	316
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	270	268	282	261	317
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		---	18 $3.5 \cdot 10^{-5}$	---	22 $6.3 \cdot 10^{-6}$	16 $7.2 \cdot 10^{-5}$

Tab. 32: Messdaten von **33** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 6, 14, 30 Tage.

c in mol/L	log c	33-DIDA			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	12 d [10^{-3} M]	30 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	302	56	174	270
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	296	60	179	272
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	304	70	188	275
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	311	78	195	279
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	321	86	201	285
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	338	111	213	291
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	356	141	229	298
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	370	161	244	310
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	379	167	255	322
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		28 $1.5 \cdot 10^{-5}$	37 $1.3 \cdot 10^{-5}$	27 $2.5 \cdot 10^{-5}$	22 $3.2 \cdot 10^{-5}$

Tab. 33: Messdaten von **33** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8 Tage.

c in mol/L	log c	33-BOS	
		1 d [10^{-1} M]	8 d [10^{-1} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	250	244
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	250	241
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	251	241
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	258	246
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	260	256
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	275	262
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	296	273
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	306	278
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	312	281
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		27 $7.1 \cdot 10^{-5}$	15 $5.1 \cdot 10^{-5}$

Tab. 34: Messdaten von **33** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 6, 14, 30 Tage.

c in mol/L	log c	33-BOS			
		1 d [10^{-3} M]	6 d [10^{-3} M]	14 d [10^{-3} M]	30 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	153	224	280	277
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	157	235	285	284
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	170	248	291	292
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	182	261	300	302
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	193	273	310	310
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	212	284	318	322
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	222	298	327	328
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	247	307	335	330
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	261	311	335	332
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		32 $8.8 \cdot 10^{-6}$	26 $9.0 \cdot 10^{-6}$	18 $8.2 \cdot 10^{-6}$	18 $8.4 \cdot 10^{-6}$

6.9.5. Kalibrierung – Ionophore mit 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan als zentralen Baustein

Tab. 35: Messdaten von **36** mit NPOE, DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

c in mol/L	log c	36-NPOE	36-DIDA	36-BOS
		1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	298	220	268
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	297	229	272
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	295	232	277
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	293	233	280
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	293	234	286
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	295	237	294
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	299	243	304
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	305	249	312
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	308	255	314
Anstieg in mV:		---	---	15
Nachweisgrenze in M:		---	---	$3.1 \cdot 10^{-5}$

Tab. 36: Messdaten von **37** mit NPOE bzw. DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 7 Tage.

c in mol/L	log c	37-NPOE			37-DIDA
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	7 d [10^{-3} M]	1 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	312	194	213	151
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	310	210	239	218
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	309	225	249	241
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	309	232	256	247
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	309	242	262	256
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	312	254	272	264
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	315	270	283	275
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	319	285	295	284
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	320	293	303	286
Anstieg in mV:		---	26	20	17
Nachweisgrenze in M:		---	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$

Tab. 37: Messdaten von **37** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 6, 9 Tage.

c in mol/l	log c	37-BOS			
		1 d [10^{-1} M]	9 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	6 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	212	255	198	211
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	213	263	252	224
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	222	267	259	231
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	235	270	268	238
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	249	274	274	243
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	260	281	283	250
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	271	291	294	259
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	280	299	303	266
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	281	301	305	269
Anstieg in mV:		23	14	17	16
Nachweisgrenze in M:		$4.0 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$

6.9.6. Kalibrierung – Ionophore mit 2-(2-Butoxyethoxy)ethenamin als zentralen Baustein

Tab. 38: Messdaten von **46** mit NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 22 Tage.

c in mol/L	log c	46-NPOE			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	22 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	261	205	205	209
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	267	206	207	208
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	275	207	209	206
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	284	208	211	207
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	291	208	215	212
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	299	221	228	216
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	300	233	241	228
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	296	256	256	239
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	298	268	265	251
Anstieg in mV:		---	31	26	20
Nachweisgrenze in M:		---	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$

Tab. 39: Messdaten von **46** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 22 Tage.

c in mol/L	log c	46-DIDA			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	22 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	184	138	158	206
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	195	141	167	208
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	207	146	174	212
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	218	152	185	215
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	210	155	195	219
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	213	170	210	228
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	215	192	224	241
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	219	214	245	256
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	225	227	260	266
Anstieg in mV:		---	31	29	26
Nachweisgrenze in M:		---	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$

Tab. 40: Messdaten von **46** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 22 Tage.

c in mol/L	log c	46-BOS			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	22 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	258	110	143	182
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	258	118	161	202
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	261	125	174	211
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	265	132	184	220
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	270	136	193	228
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	278	155	207	238
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	285	179	227	256
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	292	203	249	272
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	294	219	259	282
Anstieg in mV:		13	33	31	28
Nachweisgrenze in M:		$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$

Tab. 41: Messdaten von **47** mit NPOE als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 8, 22 Tage.

c in mol/L	log c	47-NPOE			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	8 d [10^{-3} M]	22 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	268	150	223	250
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	268	153	228	254
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	266	151	236	258
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	263	153	241	263
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	256	159	244	267
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	252	172	254	273
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	250	194	270	289
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	246	216	283	299
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	242	228	290	309
Anstieg in mV:		---	30	24	22
Nachweisgrenze in M:		---	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$

Tab. 42: Messdaten von **47** mit DIDA als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 9, 22, 60 Tage.

c in mol/L	log c	47-DIDA				
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	9 d [10^{-3} M]	22 d [10^{-3} M]	60 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	187	147	208	210	217
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	188	158	215	216	219
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	192	169	223	225	222
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	197	181	230	234	228
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	204	191	236	240	235
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	215	205	252	254	246
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	229	219	270	266	259
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	246	239	288	281	276
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	257	250	299	292	288
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		26 $6.3 \cdot 10^{-5}$	29 $4.9 \cdot 10^{-6}$	27 $9.7 \cdot 10^{-6}$	26 $3.2 \cdot 10^{-5}$	27 $6.1 \cdot 10^{-5}$

Tab. 43: Messdaten von **47** mit BOS als Weichmacher; Konzentration der Konditionierungs-lösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-1} M, 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1, 9, 22 Tage.

c in mol/L	log c	47-BOS			
		1 d [10^{-1} M]	1 d [10^{-3} M]	9 d [10^{-3} M]	22 d [10^{-3} M]
$2.00 \cdot 10^{-6}$	-5.70	167	144	182	203
$9.90 \cdot 10^{-6}$	-5.00	168	150	191	208
$2.91 \cdot 10^{-5}$	-4.54	170	157	202	216
$7.41 \cdot 10^{-5}$	-4.13	177	164	209	225
$1.67 \cdot 10^{-4}$	-3.78	186	171	214	235
$4.98 \cdot 10^{-4}$	-3.30	195	182	223	248
$1.80 \cdot 10^{-3}$	-2.74	211	201	240	262
$6.41 \cdot 10^{-3}$	-2.19	227	219	258	280
$1.44 \cdot 10^{-2}$	-1.84	241	232	270	290
Anstieg in mV: Nachweisgrenze in M:		27 $4.2 \cdot 10^{-5}$	28 $1.9 \cdot 10^{-5}$	27 $2.4 \cdot 10^{-5}$	27 $1.4 \cdot 10^{-5}$

6.9.7. Messdaten der Selektivitätskoeffizienten

Tab. 44: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **22** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	22-DIDA	22-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb^{2+}	-0.24	-0.34
K^+	-2.99	-2.85
Mn^{2+}	-3.89	-2.70
Na^+	-3.19	-4.48
Ni^{2+}	-3.18	-3.68
Cd^{2+}	-5.58	-5.38
Sr^{2+}	-4.26	-3.62
Ca^{2+}	-4.40	-3.96
Co^{2+}	-2.67	-3.14
Zn^{2+}	-3.31	-2.81

Tab. 45: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **23** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	23-DIDA	23-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb^{2+}	-0.17	-0.03
K^+	-1.54	-2.41
Mn^{2+}	-1.59	-1.15
Na^+	-3.26	-2.75
Ni^{2+}	-3.14	-3.41
Mg^{2+}	-2.70	-5.07
Cd^{2+}	-2.74	-3.21
Sr^{2+}	-4.39	-4.63
Ca^{2+}	-4.23	-4.77
Co^{2+}	-3.25	-1.39
Zn^{2+}	-2.70	-3.25

Tab. 46: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **29** mit DBP, NPOE, DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $Cu(NO_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	29-DBP	29-NPOE	29-DIDA	29-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb ²⁺	-0.27	0.00	-0.03	-0.03
K ⁺	-2.41	-1.94	-1.91	-2.41
Mn ²⁺	-1.86	-2.47	-1.66	-1.15
Na ⁺	-2.31	-4.24	-3.46	-2.75
Ni ²⁺	-3.45	-3.65	-4.56	-3.41
Mg ²⁺	-3.72	-4.67	-5.48	-5.07
Cd ²⁺	-2.91	-3.08	-3.25	-3.21
Sr ²⁺	-3.65	-4.50	-5.14	-4.63
Ca ²⁺	-3.65	-4.50	-4.80	-4.77
Co ²⁺	-2.57	-2.33	-3.38	-1.39
Zn ²⁺	-2.67	-2.81	-3.21	-3.25

Tab. 47: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **32** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $Cu(NO_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	32-DIDA	32-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb ²⁺	-0.27	-0.17
K ⁺	-2.68	-3.50
Mn ²⁺	-2.84	-2.97
Na ⁺	-3.70	-5.39
Ni ²⁺	-3.31	-3.79
Mg ²⁺	-4.97	-5.61
Cd ²⁺	-3.92	-3.99
Sr ²⁺	-5.48	-5.34
Ca ²⁺	-4.02	-4.67
Co ²⁺	-3.08	-3.11
Zn ²⁺	-1.79	-2.67

Tab. 48: Berechnete Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **33** mit NPOE, DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	33-NPOE	33-DIDA	33-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb^{2+}	-0.27	-0.17	-0.17
K^+	-1.47	-3.46	-3.83
Mn^{2+}	-1.35	-3.38	-3.75
Na^+	-3.53	-5.15	-5.05
Ni^{2+}	-2.94	-4.43	-4.67
Mg^{2+}	-4.70	-5.38	-5.61
Cd^{2+}	-2.37	-3.01	-2.91
Sr^{2+}	-4.02	-5.81	-5.24
Ca^{2+}	-3.28	-4.80	-4.67
Co^{2+}	-2.06	-3.35	-3.35
Zn^{2+}	-1.35	-2.33	-2.47

Tab. 49: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **37** mit NPOE als Weichmacher; Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	37-NPOE
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb^{2+}	-0.10
K^+	-1.97
Mn^{2+}	-2.64
Na^+	-5.19
Ni^{2+}	-3.11
Mg^{2+}	-5.17
Cd^{2+}	-4.77
Sr^{2+}	-5.24
Ca^{2+}	-4.12
Co^{2+}	-2.74
Zn^{2+}	-3.11

Tab. 50: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **46** mit NPOE, DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $Cu(NO_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	46-NPOE	46-DIDA	46-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb^{2+}	-0.07	-0.14	-0.24
K^+	-1.81	-3.53	-2.68
Mn^{2+}	-1.49	-3.55	-2.20
Na^+	-3.26	-5.15	-3.26
Ni^{2+}	-3.08	-5.07	-4.33
Mg^{2+}	-3.28	-5.88	-5.67
Cd^{2+}	-2.84	-3.75	-3.65
Sr^{2+}	-4.77	-6.15	-5.81
Ca^{2+}	-4.33	-5.81	-4.12
Co^{2+}	-3.18	-4.46	-4.56
Zn^{2+}	-2.97	-3.99	-2.74

Tab. 51: Selektivitätskoeffizienten $\log K_{Cu,J}^{pot}$ von **47** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher; Konditionierungslösung $Cu(NO_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung 1 Tag.

	47-DIDA	47-BOS
J	$\log K_{Cu,J}^{pot}$	$\log K_{Cu,J}^{pot}$
Pb^{2+}	-0.10	-0.14
K^+	-3.09	-2.79
Mn^{2+}	-1.39	-1.45
Na^+	-3.33	-3.77
Ni^{2+}	-4.26	-4.50
Mg^{2+}	-5.21	-5.44
Cd^{2+}	-3.55	-3.52
Sr^{2+}	-5.24	-5.14
Ca^{2+}	-5.31	-5.27
Co^{2+}	-4.09	-3.92
Zn^{2+}	-3.04	-3.72

6.9.8. Messdaten der pH-Wert-Messungen

Tab. 52: Messdaten von **29** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher in Abhängigkeit des pH-Wertes; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

	29-DIDA	29-BOS
pH-Wert	E [mV]	E [mV]
3.2	361	353
3.4	348	341
3.6	339	330
3.8	329	318
4.0	318	301
4.2	307	288
4.4	294	277
4.6	281	267
4.8	270	257
5.0	257	248

Tab. 53: Messdaten von **32** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher in Abhängigkeit des pH-Wertes; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

	32-DIDA	32-BOS
pH-Wert	E [mV]	E [mV]
3.2	339	379
3.4	332	366
3.6	324	353
3.8	311	343
4.0	299	332
4.2	285	321
4.4	275	304
4.6	266	292
4.8	255	278
5.0	242	264

Tab. 54: Messdaten von **47** mit DIDA bzw. BOS als Weichmacher in Abhängigkeit des pH-Wertes; Konzentration der Konditionierungslösung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 10^{-3} M; Dauer der Konditionierung: 1 Tag.

	47-DIDA	47-BOS
pH-Wert	E [mV]	E [mV]
3.2	390	330
3.4	381	318
3.6	371	306
3.8	356	295
4.0	344	286
4.2	331	271
4.4	318	257
4.6	310	242
4.8	299	228
5.0	289	213

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von amid- und esterfunktionalisierten Aminen. Dabei steht vor allem die Verwendung dieser Verbindungsklasse als Ionophore in der chemischen Sensorik im Vordergrund. Durch geeignete Voruntersuchungen, wie die Bestimmung der Lipophilie und UV/Vis-Spektroskopie, war es möglich, eine Selektion der Vielzahl von synthetisierten Ionophoren durchzuführen. Dennoch war es nur durch systematische Untersuchungen erreichbar, die für den Einsatz in der ISE am besten geeigneten Ionophore zu bestimmen. Die Anwendung als Katalysatorträgermoleküle für die Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde nur von den ferrocenfunktionalisierten Molekülen in Betracht gezogen. Diese wurden an Palladiumallylchlorid koordiniert und auf ihr katalytisches Verhalten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Zunahme der funktionellen Endgruppen im Molekül ein negativer dendritischer Effekt auftritt.

Alle in dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen wurden vollständig durch Elementaranalyse, IR-, NMR- (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) Spektroskopie sowie durch die ESI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse lassen sich in zwei Schwerpunkte untergliedern:

I. Ionenselektive Elektroden

- a) **Synthese und Charakterisierung von Ionophoren basierend auf Amid- und Ester-Bausteinen**
- b) **Voruntersuchungen der Ionophore mittels Lipophiliebestimmung und UV/Vis-Spektroskopie**
- c) **ISE-Untersuchung der vorselektierten Ionophore**

II. Katalyse

- a) **Synthese und Charakterisierung von Molekülen mit $\text{NHC}(\text{O})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$ -Fragmenten**
- b) **Katalytische Untersuchung**

Zu Schwerpunkt I – Kapitel 4

Ionenselektive Elektroden

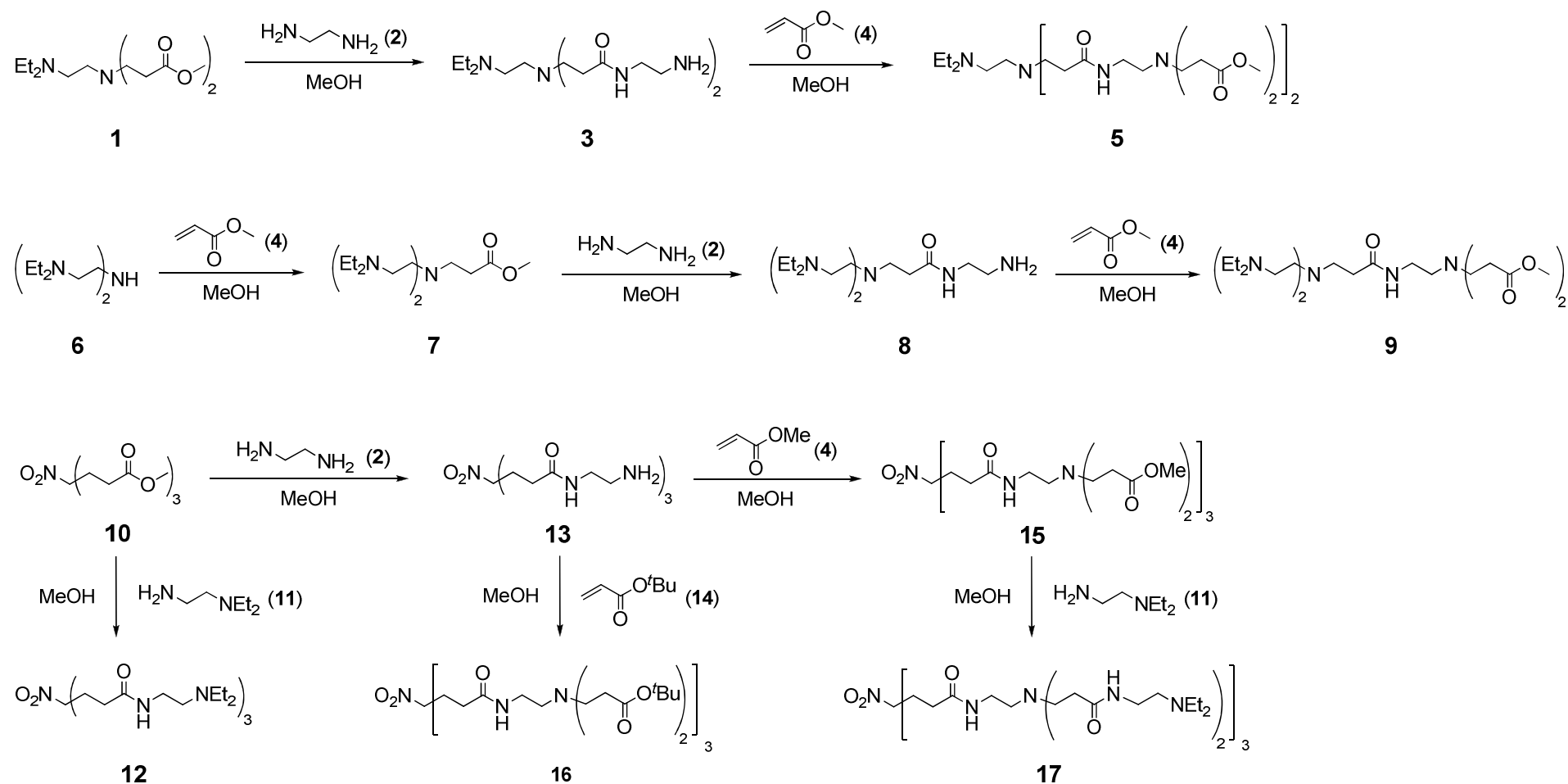
- a) Es wurden zwei Grundtypen von Ionophoren synthetisiert und charakterisiert. Alle besitzen eine große Anzahl an Stickstoffdonoratomen, die in der Lage sind, Kupfer(II)-Ionen reversibel zu komplexieren. Zuerst erfolgte die Darstellung von amidbasierenden Ionophoren. Die Synthese besteht dabei im wesentlichen aus zwei Reaktionsschritten. Zunächst setzt man einen Methylester mit einem entsprechenden Amin um. Durch Einführung einer NH_2 -Funktion kann im Anschluss daran eine Michael-Addition mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung erfolgen. Die so erhaltenen Moleküle sind in **Übersicht 1** dargestellt. Aufgrund der geringen Lipophilie waren sie jedoch nicht für den Einsatz in der ISE geeignet. Aus diesem Grund erfolgte die Synthese von esterbasierenden Ionophoren, die eine höhere Lipophilie aufweisen und gut geeignet für die Verwendung in der ISE sind. Es handelt sich dabei um verschiedene Grundtypen mit einer unterschiedlichen Anzahl an koordinationsfähigen Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen. So reicht die Bandbreite von einem Stickstoffatom im Molekül bis zu einem 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanfunktionalisiertem Molekül. Die verschiedenen Ionophore sind in **Übersicht 2** gezeigt.
- b) Es erfolgte zunächst eine Selektion der am besten geeigneten Moleküle mittels der Lipophiliebestimmung sowie der UV/Vis-Untersuchung. Die Lipophile der Ionophore wurde mit dem Online-Programm „molinspiration“ berechnet. Bei den UV/Vis-Untersuchungen wurde die Änderung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zwischen dem unkomplexierten Ionophor und dem Metall-Ionophor-Komplex betrachtet. Dabei korreliert die Intensitätsdifferenz der Bande mit der Tendenz zur Komplexbildung. Es lässt sich daraus ableiten, welches Ionophor später in der Lage ist, Kupfer-Ionen reversibel zu binden.
- c) Die so selektierten Ionophore wurden auf ihr Verhalten in der ISE untersucht. Dabei standen neben dem Anstieg des Potentialverlaufs (29 mV/Dekade), die Nachweisgrenze ($10^{-6} - 10^{-5}$ M), das Selektivitätsverhalten, die Langzeitstabilität (30 Tage) sowie die pH-Wert-Stabilität (pH-Wert = 3 – 5) im Zentrum des Interesses. Ebenso wurde der Einfluss der verschiedenen Weichmacher (DBP, NPOE, DIDA, BOS) und der Konzentration der Koniditionierungslösung (0.1 M, 10^{-3} M) untersucht. Es kristallisierten sich dabei drei

Ionophore (**29**, **32** und **47**) als besonders geeignet für den Einsatz in der ISE heraus. Es konnte gezeigt werden, dass sie alle oben genannten Anforderungen erfüllen. Somit kann proklamiert werden, dass es gelungen ist, im Vergleich zu den bisher kommerziell erhältlichen kupfer-selektiven Ionophoren, konkurrenzfähige Amine zu synthetisieren, die ähnlich gute Ergebnisse liefern. Der ganz große Vorteil liegt bei den hier beschriebenen Ionophoren, wie schon erwähnt, in der verhältnismäßig einfachen Synthese.

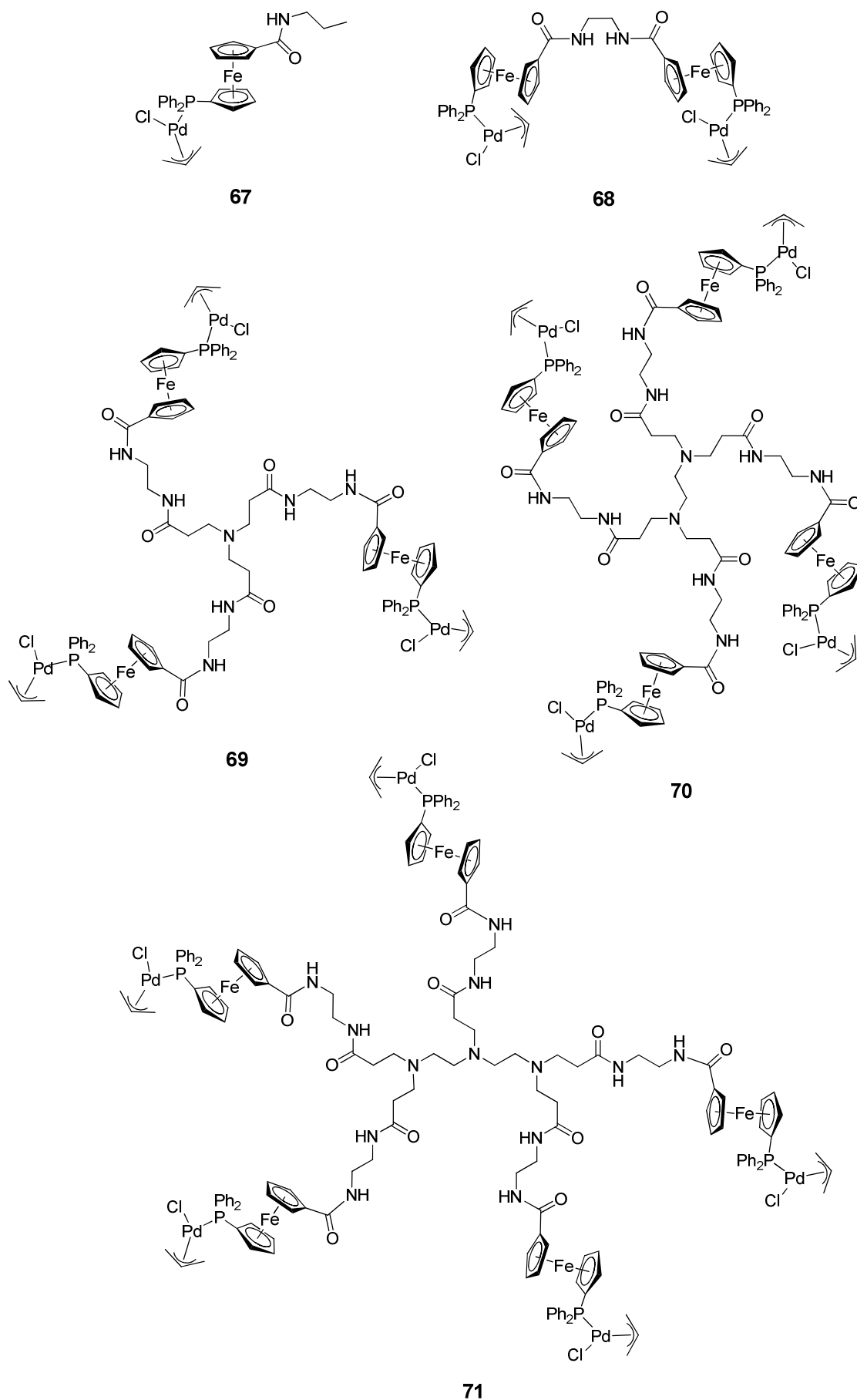
Zu Schwerpunkt II – Kapitel 5

Katalyse

- a) Um eine systematische Reihe von ferrocenfunktionalisierten Molekülen zu erhalten, wurden zunächst fünf verschiedene Amidsysteme, wie oben beschrieben, aufgebaut. Die erhaltenen endständigen Amine wurden mittels Carbodiimid-Kupplung mit 1'-(Diphenylphosphino)ferrocen funktionalisiert. Es wurden davon die entsprechenden Selenophosphane hergestellt, um die $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante zu bestimmen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Moleküle über gute σ -Donoreigenschaften im Vergleich zu PPh_3 ¹⁰² verfügen und somit in der Suzuki-Miyaura-Reaktion gute Resultate liefern sollten. Es erfolgte eine Koordination von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ an das freie Phosphoratom der Ferrocenbausteine. Die auf diese Weise erhaltenen Moleküle sind in **Übersicht 3** dargestellt.
- b) Die Präkatalysatoren wurden in der Suzuki-Miyaura-Reaktion untersucht. Als Reaktion wurde die Umsetzung von 2-Bromtoluol mit Phenylboronsäure zu 2-Methylbiphenyl gewählt. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass mit Zunahme der funktionellen Endgruppen im Molekül der Umsatz der Edukte und damit auch die Aktivität des Katalysators abnimmt. Dies wird als negativer dendritischer Effekt bezeichnet.



Übersicht 1: Synthese der Ionophore basierend auf Amid-Bausteinen (3, 5, 7 – 9, 12, 13, 15 – 17).



Übersicht 3: Dargestellte palladiumfunktionalisierte Moleküle (67 – 71).

8. Literaturverzeichnis

- 1 A.Uhlig, E.Lindner, C.Teutloff, U.Schnakenberk, R.Hintsche, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4032.
- 2 F. Honold, B. Honold, *Ionenselektive Elektroden*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, **1991**.
- 3 P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1593; E. Bakker, *Trends Anal. Chem.* **1997**, 16 (5), 252; E. Bakker, P. Bühlmannm E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3083.
- 4 M. S. Frant, *Analyst* **1994**, 119, 2293.
- 5 S. Kamata, Y. Kubo, H. Murata, A. Bhale, *Analyst* **1989**, 114, 1029.
- 6 Z. Szigeti, I. Bitter, K. Tóth, C. Latkoczy, D. Fliegel, D. Günther, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* **2005**, 532, 129.
- 7 M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 und 2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, 2. Auflage, **1999**; J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons, New York, **1997**; L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, H. D. Verkruijsse, *Application in Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, **1999**; R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, **1987**.
- 8 B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 and 2, VCH, Weinheim, **1996**; W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1074.
- 9 G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitcamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1-5, VCH, Weinheim, **1997**; J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- 10 D. Méry, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1965.
- 11 R. van de Coevering, P. C. A. Bruijninx, C. A. van Walree, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2931; N. Hovestad, E. B. Eggeling, H. J. Heidebuechel, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Kragl, W. Keim, D. Vogt, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1763; A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein-Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, K. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12112; G. van Koten, D. M. Grove, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 73, 228; G. Rodriguez, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Europ. J.* **2002**, 8, 46; G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1681.
- 12 M. T. Reetz, D. Giebel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (14), 2498; M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1559.
- 13 R. Breinbauer, E. N. Jacobson, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3750.
- 14 D. Groot, E. B. Eggeling, J. C. Wilde, H. Kooijman, R. J. van Haaren, A. W. van der Made, A. L. Spek, D. Vogt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1623; R. van Heerbeck, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3717; G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1828.

- 15 D. Seyferth, R. Wyrwa, US Pat **1999**, 96-611 495 960 305.
- 16 J. W. J. Knappen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659.
- 17 A. M. Caminade, P. Severin, R. Laurent, J. P. Majoral, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 56; T. Kehat, K. Gorem, M. Portnoy, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1218; R. Andres, E. de Jesus, J. Flores, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1161; S. H. Hwang, C. D. Shreiner, C. N. Moorefield, G. Newkome, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1144; B. D. Chandler, J. D. Gilbertson, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 97; J. K. Kassube, L. H. Gade, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 61; F. Ribaudo, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 39; A. Berger, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 1; B. Helms, J. M. J. Fréchet, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1125; J. N. H. Reek, S. Arevalo, R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Adv. Catal.* **2006**, 49, 71; D. Asdruc, K. Heuze, S. Gatard, D. Mery, S. Nlate, L. Plaut, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 329; A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1817; A. Dahan, M. Portnoy, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 235; C. Liang, J. M. J. Fréchet, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 385; R. van de Coevering, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 474.
- 18 D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden **2007**; M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**; B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim **1996**; A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 674; F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed-Cross-coupling-Reactions 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- 19 M. Cremer, *Z. Biol.* **1906**, 47, 562; F. Haber, Z. Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.* **1909**, 67, 385.
- 20 G. Eisenman, D. O. Rudin, J. U. Casby, *Science* **1957**, 126, 831.
- 21 M. S. Frant, J. W. Ross, *Science* **1966**, 154, 1553.
- 22 E. Pungor, E. Hollós-Rokosinyi, *Acta Chim. Hung.* **1961**, 27, 63.
- 23 K. Sollner, G. M. Shean, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1901; J. W. Ross, *Science* **1967**, 156, 1378.
- 24 C. Moore, B. C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1964**, 15, 562.
- 25 Z. Štefanac, W. Simon, *Chimia* **1966**, 20, 436; Z. Štefanac, W. Simon, *Mikrochem. J.* **1967**, 12, 125.
- 26 L. A. R. Pioda, H.-K. Wipf, W. Simon, *Chimia* **1968**, 22, 189; W. Simon Pat. **1971**, US 3,562,129.
- 27 J. C. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017; J. C. Pederson, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- 28 J. M. Lehn, *Structure and Bonding* **1973**, 16, 1; J. M. Lehn, E. Graf, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5022; J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- 29 D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, 183, 803; D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009.
- 30 R. Bloch, A. Shatkay, H. A. Saroff, *J. Biophys.* **1967**, 7, 865; G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Thomas, *Analyst* **1970**, 95, 910.

- 31 Q. Chang, S. B. Park, D. Kliza, G. S. Cha, H. Yim, M. E. Meyerhoff, *Am. Biotechn. Lab.* **1990**, 8, 10.
- 32 U. Oesch, D. Ammann, W. Simon, *Clin. Chem.* **1986**, 32, 1448.
- 33 F. Hofmeister, *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.* **1888**, 24, 247.
- 34 J. W. Ross, In: *Ion-Selective Electrodes*; Durst, R. A.; Hrsg.; NBS Special Publication 314, Washington; D.C., **1969**; Kap. 2.; G. Trümpler, *Z. Phys. Chem.* **1921**, 99, 9; J. M. Kolthoff, H. L. L. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 416; E. Pungor, K. Tóth, *Analyst* **1970**, 95, 625; C. Fuchs, In: *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*; Koryta, J., Hrsg.; Wiley: Chichester, New York, Brisbane, Toronto, **1980**; S.83.
- 35 C. J. Coetzee, *Ion-Sel. Electrode Rev.* **1981**, 3, 105.
- 36 K. Sollner, G. M. Shean, *Protoplasma* **1967**, 63, 174.
- 37 R. Scholer, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 1801.
- 38 P. Schulthess, D. Ammann, B. Kräutler, C. Caderas, P. Stépanek, W. Simon, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1397; D. Ammann, M. Huser, B. Kräutler, B. Rusterholz, P. Schulthess, B. Lindemann, E. Halder, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 849; N. A. Chaniotakis, S. B. Park, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 566.
- 39 W. K. Lutz, H. K. Wipf, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 1741.
- 40 U. Oesch, D. Ammann, W. Simon, *Clin. Chem.* **1986**, 32, 1448; D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch, W. Simon, *Ion-Sel. Electrode Rev.* **1983**, 5, 3; P. Oggenfuss, W. E. Morf, U. Oesch, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* **1986**, 180, 299.
- 41 M. Riley, In: *Ion-Selective Electrode Methodology*; Vol. 2; Covington, A. K., Ed.; CRC Press, Boca Raton, Florida, **1980**; S.1.
- 42 G. G. Guilbault, *Ion-Sel. Electrode Rev.* **1982**, 4, 187.
- 43 Y. Tsujimura, T. Sunagawa, M. Yokoyama, K. Kimura, *Analyst* **1996**, 121, 1705.
- 44 E. Lindner, V. V. Cosofret, S. Ufer, R. P. Buck, W. J. Kao, M. R. Neuman, J. M. Anderson, *J. Biomed. Mater. Res.* **1994**, 28, 591; S. Y. Yun, Y. K. Hong, B. K. Oh, G. S. Cha, H. Nam, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 868.
- 45 U. Schaller, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3123; E. Bakker, E. Pretsch, *Analytica Chimica Acta* **1995**, 309, 7.
- 46 R. P. Buck, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 2527.
- 47 P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1593; E. Bakker, *Trends Anal. Chem.* **1997**, 16 (5), 252; E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3083.
- 48 Y. K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 507.
- 49 A. F. Holleman, E. Wiberg, In: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101.; verb. und stark erw. Aufl.; N. Wiberg, Hrsg.; de Gruyter: Berlin, New York, Brisbane, **1995**, S. 1324.
- 50 E. Bakker, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1061.
- 51 J. W. Ross *US Patent* **1970** 3,497,424; G. A. Rechnitz, Z. F. Lin, *Anal. Lett.* **1967**, 1, 23.

- 52 D. A. Roman *Marine Chem.* **1992**, 38, 165.
- 53 Z. Brzdózka, *Analyst* **1988**, 113, 1803.
- 54 S. Kamata, M. Higo, T. Kamibeppu, I. Tanaka, *Chem. Lett.* **1982**, 287; S. Kamata, K. Yamasaki, M. Higo, A. Bahle, Y. Fukuunaga, *Analyst* **1988**, 113, 45.
- 55 Z. Brzdózka, P. L. H. M. Cobben, D. N. Reinhoudt, J. J. H. Edema, N. Buter, R. M. Kellogg, *Anal. Chim. Acta* **1993**, 273, 139.
- 56 S. Kamata, K. Yamasaki, M. Higo, A. Bahle, Y. Fukuunaga, *Analyst* **1988**, 113, 45.
- 57 J. Casabò, L. Escriche, S. Algret, C. Jaime, C. Pèrez-Jiménez, L. Mestres, J. Rius, E. Molins, C. Miravittles, F. Teixidor, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1893.
- 58 P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. G. Bomer, P. Bergved, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10573.
- 59 S. Kamata, A. Bhale, Y. Fukuunaga, H. Murata, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2464.
- 60 S. Kamata, A. Bhale, T. Uda, *Chem. Lett.* **1988**, 1247.
- 61 M. R. Ganjali, M. Golmohammadi, M. Yousefi, P. Norouzi, M. Salavati-Niasari, M. Javanbakht, *Analyt. Science* **2003**, 19, 223.
- 62 M. M. Ardakani, S. H. Mirhoseini, M. Salavati-Niasari *Acta Chim. Slov.* **2006**, 53, 197.
- 63 M. Shamsipur, F. Mizani, A. A. Saboury, H. Sharghi, R. Khalifeh, *Electroanalysis* **2007**, 587.
- 64 Z. Brzdózka, *Analyst* **1988**, 113, 891.
- 65 J. Hagen, *Technische Katalyse – Eine Einführung*, VCH, Weinheim **1996**; D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden **2007**.
- 66 G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules, Concepts, Synthese, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons, Concepts, Synthese, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**;
- 67 E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 2, 155; A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1701; H. Lang, B. Lühmann, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1523; P. A. Chase, R. J. M. Klein-Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4016; D. Atruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2991.
- 68 D. A. Tomalia, *United States Patent* 4,507,466, **1985**.
- 69 D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden **2007**; M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**; B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim **1996**; A. C. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 674; F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed-Cross-coupling-Reactions 2nd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- 70 B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim **1996**.
- 71 B. Milde, *Diplomarbeit* **2007**, TU Chemnitz.
- 72 I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.

- 73 J. Lemo, K. Heuze, D. Astruc, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2253.
- 74 D. Mery, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1965.
- 75 P. Servin, R. Laurent, A. Romerosa, M. Peruzzini, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Organometallics* **2008**, 27, 2066.
- 76 C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10274.
- 77 A. N. Alexidis, E. A. Rekka, V. J. Demopoulos, P. N. Kourounakis, *J. Pharmacy and Pharmacology* **1995**, 47 (2), 131.
- 78 D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, 19, 2466.
- 79 S. Tripke, *Diplomarbeit* **2006**, TU Chemnitz.
- 80 C. D. Weis, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.* **1990**, 55 (22), 5801.
- 81 C. Almansa, A. Moyano, F. Serratos, *Tetrahedron* **1991**, 47 (30), 5867.
- 82 E. Pretsch, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer, Berlin, **2001**.
- 83 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, **2005**.
- 84 C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley & Sons., New York, **1979**.
- 85 O. Dinten, U. E. Spichiger, N. Chaniotakis, P. Gehrig, B. Rusterholz, W. E. Morf, W. Simon, *Anal. Chem.* **1991**, 63 (6), 596.
- 86 www.molinspiration.com
- 87 Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1851; S. Yoshimoto, H. Mukai, T. Kitano, Y. Sohrin, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 494, 207.
- 88 R. Borsdorf, M. Scholz, *Spektroskopische Methoden (IR, UV/VIS) in der organischen Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin, **1989**.
- 89 TrinkwV **2001**
- 90 H. Stephan, G. Geipel, D. Appelhans, G. Bernhard, D. Tabuani, H. Komberc, B. Voit, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3209.
- 91 L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Chem. Society, London, Special Publications Nr. 25, **1971**.
- 92 J. B. Vincent, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 136, 41; C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, P. D. W. Boyd, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 109, 1303; Q. Li, J. B. Vincent, E. Libby, H.-R. Chang, J. C. Huffman, P. D. W. Boyd, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1731; J. S. Bushkin, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6902; C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 823.
- 93 C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, 61, 10827.
- 94 F. Weygand, D. Hoffmann, E. Wünsch, *Z. Naturforscher* **1966**, 21b, 426; J. E. Zimmermann, G. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7151; E. Wünsch, F.

- Dress, *Chem. Berichte*, **1966**, 99, 100; N. Izumiya, M. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91(9), 2391.
- 95 J. C. Sheehan, J. Preston, P. A. Cruickshank, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2492; J. C. Sheehan, S. Ledis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95(3), 875; A. Williams, I. T. Ibrahim, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103(24), 7090.
- 96 J. Chu, J. Chen, K. Zhang, *J. Polymer Sci: Part A* **2004**, 42, 1963.
- 97 N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101.
- 98 R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **1963**, 2 (1), 192.
- 99 C. Schreiner, *laufende Dissertation* **2008**, TU Chemnitz.
- 100 S. Jeulin, S. Duprat de Paule, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genet, N. Champion, P. Dellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 320; R. P. Pinnell, C. A. Megerle, S. L. Manatt, P. A. Kroon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95 (3), 977.
- 101 D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 51.
- 102 B. D. Swartz, C. Nataro, *Organometallics* **2005**, 24, 2447.
- 103 O. V. Gusev, T. A. Peganova, A. M. Kalsin, N. V. Vologdin, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, A. V. Tsvetkov, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2006**, 25, 2750.
- 104 A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482.
- 105 P. Servin, R. Laurent, A. Romerosa, M. Peruzzini, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Organometallics* **2008**, 27, 2066; G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1878.
- 106 J. Kühnert, M. Lamač, J. Demel, A. Nicolai, H. Lang, P. Štěpnička, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 285, 41.
- 107 A. N. Alexidis, E. A. Rekka, V. J. Demopoulos, P. N. Kourounakis, *J. Pharmacy and Pharmacology* **1995**, 47 (2), 131.
- 108 C. D. Weis, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5801.
- 109 J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvik, I. Cisařova, *Organometallics* **1996**, 15, 543.
- 110 J. Chu, J. Chen, K. Zhang, *J. Polymer Sci: Part A* **2004**, 42, 1963.
- 111 N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101.

LebenslaufPersönliche Daten

Name:	Anja Nicolai
Geburtsdatum:	27.09.1981
Geburtsort:	Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Ausbildung

10/2005 – 11/2008	Dissertation: „Amid- und esterfunktionalisierte Amine sowie deren Verwendung als Ionophore bzw. als Trägermaterialien in der Suzuki-Reaktion“, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU Chemnitz (Prof. Heinrich Lang)
11/2004 – 09/2005	Diplomarbeit: „Metalloporphyrine: Synthese und Reaktionsverhalten“, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU Chemnitz (Prof. Heinrich Lang) Gesamtnote: sehr gut
10/2000 – 09/2004	Diplomstudiengang Chemie, TU Chemnitz
08/1992 – 07/2000	Georgius-Agricola-Gymnasium, Chemnitz
09/1988 – 07/1992	Marie-Tilch-Grundschule, Chemnitz

Stipendium

01/2007 – 12/2008	Zweimalige Vergabe des Edgar-Heinemann-Stipendiums der TU Chemnitz für Analytik im Bereich zwischen Ingenieurwissenschaften und angewandten Naturwissenschaften
-------------------	---

Liste der Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen

Publikationen

1. J. Kühnert, M. Lamáč, J. Demel, A. Nicolai, H. Lang, P. Štěpnička, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 285, 41 – 47 (**Anhang 1**).

Vorträge

1. Doktorandenseminar TU Chemnitz / Universität Düsseldorf, 07. – 09.10.2005, Bad Schandau.
Titel: „Metalloporphyrine: Synthese und Reaktionsverhalten“
2. Xth International Seminar of PhD. Students on Organometallic and Coordination Chemistry, 17. – 22.09.2006, Medlov, Czech Republic.
Titel: “Amide-based Dendrimers”

Posterpräsentationen

1. Leopoldina Meeting – "Dendrimers: Platforms for Chemical Functionality", 18./19.03.2005, Heidelberg.
Titel: *p*-Phenylene Carbosilane and Porphyrin-Based *p*-Phenylene Carbosilane Dendrimers – Synthesis, Reaction Chemistry; Application
2. XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry, 17. – 21.07.2005, Dresden.
Titel: *p*-Phenylene Carbosilane and Porphyrin-Based *p*-Phenylene Carbosilane Dendrimers – Synthesis, Reaction Chemistry; Application
3. 39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15. – 17.03.2006, Weimar.
Titel: Metallo-Organosilicium-Dendrimere in der Homogenen Katalyse
4. 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16.03.2007, Weimar.
Titel: Metallodendrimere und multimetallische Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren für Heck- und Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen

Phosphinoferrocenyl-terminated amidoamines: Synthesis and catalytic utilization in palladium-mediated C–C bond forming reactions

Janett Kühnert^{a,b}, Martin Lamač^a, Jan Demel^{a,c}, Anja Nicolai^b,
Heinrich Lang^{b,*}, Petr Štěpnička^{a,**}

^a Charles University, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, Hlavova 2030, 12840 Prague, Czech Republic

^b Chemnitz University of Technology, Faculty of Natural Sciences, Institute of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Strasse der Nationen, 09111 Chemnitz, Germany

^c J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Dolejškova, 18223 Prague, Czech Republic

Received 21 October 2007; received in revised form 12 January 2008; accepted 15 January 2008

Available online 20 January 2008

Abstract

1'-(Diphenylphosphino)-1-(*N*-butylcarbamoyl)ferrocene (**P1**) and the analogous higher amides **P2–4** related to the first-generation PAMAM dendrimers bearing up to four 1'-(diphenylphosphino)ferrocen-1-yl terminal groups were synthesized by amidation of the respective (poly)amines with 1'-(diphenylphosphino)ferrocenecarboxylic acid (Hdpf). Testing of amides **P1–4** as ligands for palladium-catalyzed Suzuki and Heck coupling reactions has shown that these amidophosphines preserve the activity of the single phosphinoferrocenyl unit, giving rise to active catalysts in both C–C forming reactions. Even for such relatively small systems, a positive influence of the dendritic assembly was notable as the compounds bearing a higher number of the phosphinoferrocenyl termini afforded faster reacting catalytic systems at the same palladium loading and P-to-Pd ratio. © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Amides; Phosphines; PAMAM; Dendrimers; Heck coupling; Suzuki coupling; Palladium

1. Introduction

The use of dendritic and star-shaped molecules as supporting scaffolds to catalytic systems has attracted recent attention mainly because the resulting multifunctional catalysts often react as their homogeneous, low-molecular counterparts but can be recovered from the reaction mixture by, for example, nanofiltration and subsequently recycled [1]. One of the possible approaches toward such catalysts relies on introducing the active moieties onto the periphery of the supporting framework. This method allows incorporation of a high number of functional termini and provides catalysts that offer a good access for the substrate to the active sites from the reaction medium. Quite often, however, the end-groups form specific micro-environments at the functionalized surface and thus impart unusual reactivity [1,2].

In view of our previous work aimed at the preparation, coordination behavior and catalytic chemistry of ferrocene-based phosphinocarboxylic acids [3], we decided to explore their use in the preparation of dendrimer-like assemblies featuring several covalently bonded terminal ferrocene moieties. In their synthesis, we made use of 1'-(diphenylphosphino)ferrocenecarboxylic acid (Hdpf) [4] and its smooth reaction with terminal NH₂ groups of first-generation poly(amido-amines) (PAMAM) [5,6]. Our interest has been stimulated largely by a possible utilization of such compounds in catalysis since Hdpf [7] and its simple amides [8,9] have already proved active catalyst components for the palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction.

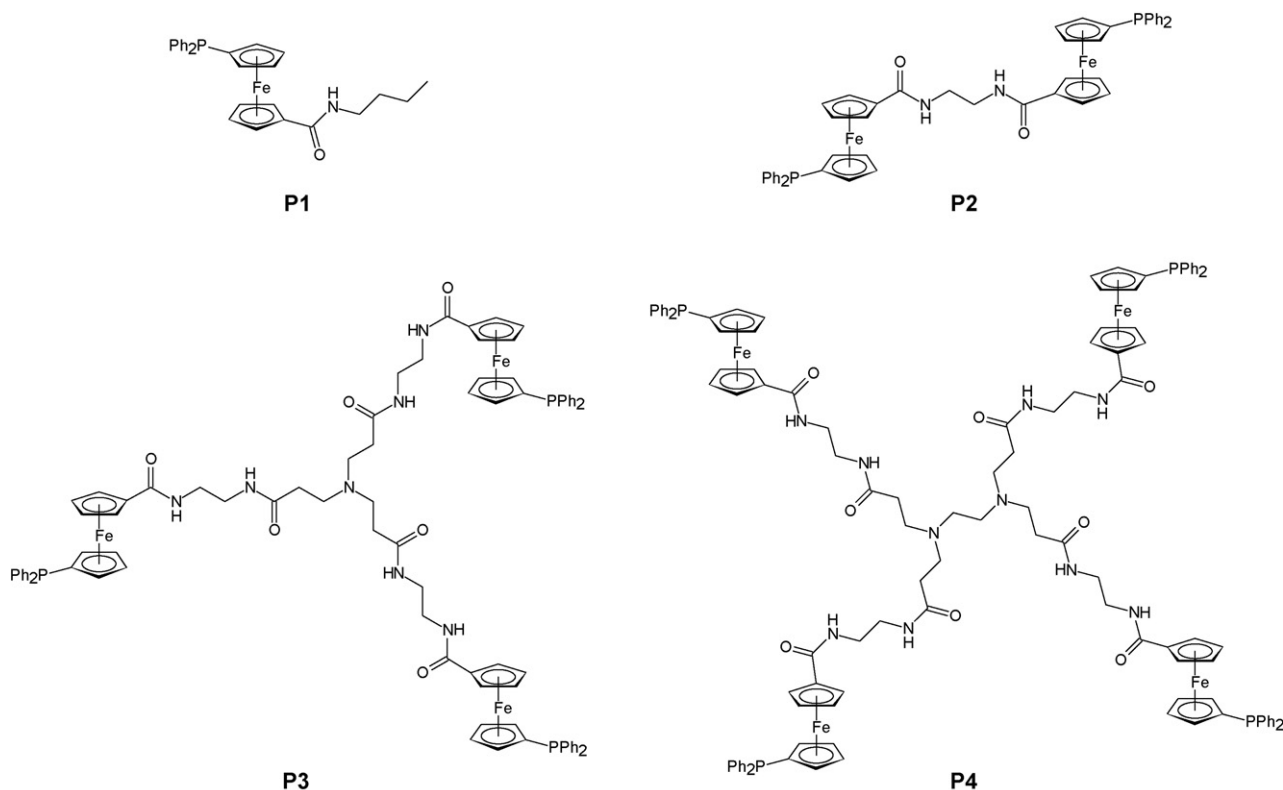
It should be noted that our approach complements the one coined by Togni et al., who used the amidation reaction of carboxy-terminated dendrimers with chiral ferrocene diphosphines equipped with amine anchoring groups [10]. The modification of amine end-groups in dendrimers with ferrocenecarboxylic acids aimed at the preparation of redox-active dendritic molecules is also well documented [11].

In this work, we report the synthesis and characterization of a family of four (poly)amides bearing one to four

* Corresponding author. Fax: +49 371 531 21219.

** Corresponding author. Fax: +420 221 951 253.

E-mail addresses: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang), stepnic@natur.cuni.cz (P. Štěpnička).



Scheme 1. (Poly)amides with terminal phosphinoferrocenyl groups.

1'-(diphenylphosphino)ferrocen-1-yl groups (compounds **P1–P4** in Scheme 1) and the results of testing these compounds as ligands to palladium-mediated C–C coupling reactions, viz. Heck and Suzuki cross-coupling.

2. Results and discussion

2.1. Preparation of the phosphinoamide dendrimers

Compounds **P1**, **P3** and **P4** have been synthesized by amidation of the appropriate amines with 1'-(diphenylphosphino)ferrocenecarboxylic acid (Hdcpf) [4] in the presence of peptide coupling agents [12] as previously described for the diamide **P2** [9]. The newly prepared compounds have been characterized by the conventional spectral methods and their composition corroborated by mass spectra that show signals due to molecular ions (M^+ or $[M+H]^+$ depending on the ionization method; see Section 4). The NMR spectra of the amides also confirm the formulation by combining characteristic signals attributable to the chemically equivalent 1'-(diphenylphosphino)ferrocen-1-yl moieties with those of the PAMAM backbone. Besides, the presence of the amide linking groups is clearly manifested by the characteristic strong amide I and amide II bands in the IR spectra at around 1630 and 1540 cm^{-1} , respectively. Once characterized, compounds **P1–4** have been tested as the ligands for Suzuki cross-coupling [13,14] and the Heck reaction [15,16] with model substrates.

2.2. The Suzuki cross-coupling

For initial testing in the Suzuki reaction, we chose phosphines **P1** and **P4** as the ligands, and the coupling of 4-bromotoluene (**1a**) with an excess of phenylboronic acid (1.5 molar equiv.) to give 4-methylbiphenyl (**2a**, Scheme 2). The reactions were performed in dioxane at 100 °C for 16 h with varying Pd loading but at the constant Pd:P ratio of 1:1.2. As indicated by the results summarized in Table 1, the coupling reaction proceeded almost quantitatively even with 0.1 mol% of the palladium catalysts. Lowering of the catalyst loading by one order of magnitude significantly reduced the conversion and, particularly, the reproducibility of the catalytic results. This can be attributed to a poorly reproducible formation of the active species from the tiny amounts of the catalyst components added to the reaction mixture. At 0.001 mol% palladium loading, the coupling reaction occurred in only a negligible extent.

The conversions attained in the absence of a supporting ligand were only about 5% after 1–2 h and did not increase any further upon prolonged reacting times (Fig. 1). It follows that the amidophosphine ligands play a vital role in catalytic acti-

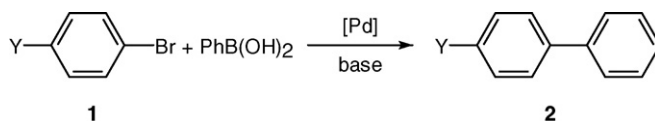
Scheme 2. Suzuki reaction of aryl bromides [Y = Me (a), OMe (b), C(O)Me (c), and NO₂ (d)].

Table 1

Effect of palladium loading on the Suzuki coupling of **1a** with phenylboronic acid to give **2a**^a

Ligand	Conversion (%)	
<i>w</i> (Pd) (mol%)	P1	P4
0.5	100	100
0.1	96	97
0.01 ^b	ca. 40	45–75 ^{c,d}
0.001 ^b	ca. 6	ca. 5

^a All experiments have been performed at a Pd:P ratio of 1:1.2 and in the presence of 1.5 molar equivalents of phenylboronic acid (100 °C/16 h in dioxane). The results are an average of two independent runs unless noted otherwise.

^b The conversions at low Pd-loadings were poorly reproducible.

^c The range for five independent runs.

^d Reactions with 0.01 mol% of Pd(OAc)₂ at Pd:P ratios = 2.4 and 4.8 gave **2a** with 12% and 17% conversions, respectively.

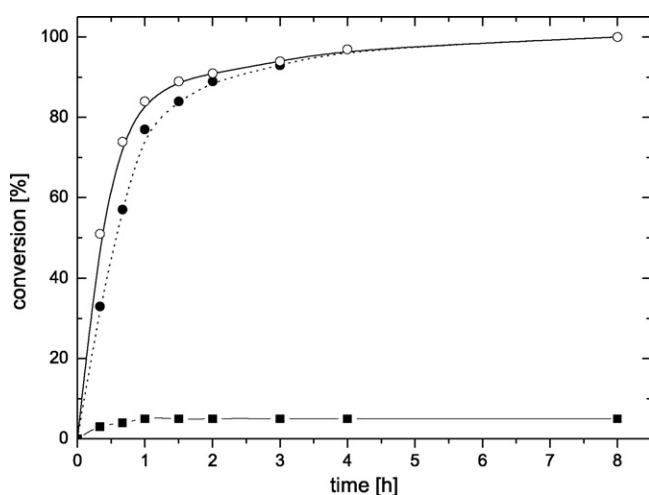


Fig. 1. Kinetic profiles of the Suzuki cross-coupling reactions of 4-bromotoluene with phenylboronic acid. The reactions were performed at a 0.1 mol% palladium loading with **P1** (●) and **P4** (○) as the ligands in amounts corresponding to a Pd:P molar ratio of 1:1.2. For a comparison, the kinetic profile for a similar reaction catalyzed only by 0.1 mol% of Pd(OAc)₂ (i.e., without any supporting ligand) is also included (■). The experimental points are an average of two independent runs. For detailed conditions, see Section 4.

vation of the metal source and, perhaps, also in stabilization of the formed active species, particularly in the non-coordinating solvent used.

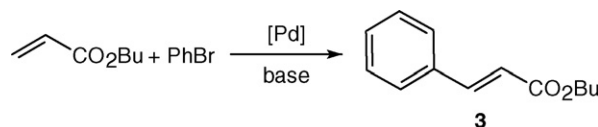
In order to establish a possible dendritic effect, we have subsequently compared the reaction rates for the catalysts based

on **P1** and **P4**. Kinetic profiles of the coupling reactions performed at catalyst loading of 0.1 mol% and at a Pd:P ratio of 1:1.2 are shown in Fig. 1. Although both catalytic systems gave the coupling product quantitatively within 8 h, the initial reaction rates were different. The **P4**-based catalyst reacted faster than that generated from the simple phosphinoamide **P1**. In order to quantify the observed differences, the kinetic profiles were fitted by sigmoidal curves. Analysis of the “linear” branch at low conversions led to the initial reaction rates 1.00(2) mmol h^{−1} for **P1**, and 1.50(6) mmol h^{−1} for **P4** at the same phosphorus and palladium “loadings”.

Finally, the scope of the reaction has been probed with a series of activated (**1c,d**) and deactivated (**1a,b**) aryl bromides (Table 2). In the presence of 0.1 mol% palladium-phosphine catalyst, the reactions with **1a–d** and all phosphines **P1–4** proceeded with complete or near-to-complete conversions. However, the higher-generation phosphines **P2–4** performed slightly better than **P1**, particularly for the deactivated substrates. Similar reactions with the corresponding aryl chlorides (4-ClC₆H₄Y) did not proceed at all (Y = Me, OMe, and C(O)Me) or gave the coupling product in trace amounts (Y = NO₂). Even after increasing the amount of the palladium catalyst to 1 mol%, 4-chloronitrobenzene afforded 4-nitrobiphenyl (**2d**) with only 22% conversion.

2.3. The Heck reaction

For testing in the Heck reaction we chose the coupling of *n*-butyl acrylate with bromobenzene to give *n*-butyl cinnamate (**3**) as the model reaction (Scheme 3). Since the reactions were carried out at 155 °C, the halide as the most volatile component was used in excess. Unless noted otherwise, the reactions were performed with catalysts generated *in situ* from 0.5 mol% of palladium(II) acetate and the ligand in amounts corresponding to Pd:P ratio of 1:1.2. Similarly to the previous case, we started with **P1** as the simplest donor, trying to optimize the reaction con-



Scheme 3. Heck reaction of butyl acrylate with bromobenzene to give butyl cinnamate.

Table 2

Survey of aryl bromides in the Suzuki cross-coupling of aryl bromides with PhB(OH)₂^a

Ligand	Conversion to biphenyls 2a–d (%)			
Substrate	P1	P2	P3	P4
4-BrC ₆ H ₄ Me (1a)	96	Quant.	90	97
4-BrC ₆ H ₄ OMe (1b)	91	92	Quant.	Quant.
4-BrC ₆ H ₄ C(O)Me (1c)	92	Quant.	Quant.	Quant.
4-BrC ₆ H ₄ NO ₂ (1d)	Quant.	Quant.	Quant.	Quant.

^a Catalytic experiments were performed in the presence of 0.1 mol% of palladium(II) acetate and at a Pd:P of ratio 1:1.2 (100 °C/16 h in dioxane). The results are an average of two independent runs.

Table 3

Survey of the reaction solvents and bases for the Heck reaction of butyl acrylate with bromobenzene^a

Base	Solvent	Conversion (%)
NaOAc	DMF	24
Na ₂ CO ₃	DMF	26
K ₂ CO ₃	DMF	19
Cs ₂ CO ₃	DMF	7
None	DMF	0
NaOAc ^b	DMF	22
NaOAc ^b	DMA	10

^a Reaction with 0.5 mol% Pd and **P1** at 155 °C for 24 h. DMF = *N,N*-dimethylformamide, DMA = *N,N*-dimethylacetamide. For detailed conditions, see Section 4.

^b Catalyst loading lowered to 0.1 mol% of Pd.

ditions via changing the base additive and the reaction solvent (Table 3 and Fig. 2).

An inspection of several bases typically used in Heck reactions showed similar activity for sodium and potassium carbonates and sodium acetate, while the use of Cs₂CO₃ led to significantly lower conversions. The reaction performed in the absence of an external base did not give any coupling product. According to a GC–MS analysis of the reaction mixture, the observed decline in the amount of the formed butyl cinnamate at prolonged reaction times can be explained by decomposition under the reaction conditions (e.g., polymerization) rather than formation of the doubly arylated product. Furthermore, the results collected in Table 3 indicate that reactions performed in DMF solvent proceed with higher yields than those in DMA. Similarly to the Suzuki reaction (see above), the Heck coupling practically stopped when no supporting amidophosphine ligand was added to the reaction mixture. For instance, the conversion of the reaction performed under identical conditions but with only 0.5 mol% palladium(II) acetate as the catalyst was ca. 2% after 8 h.

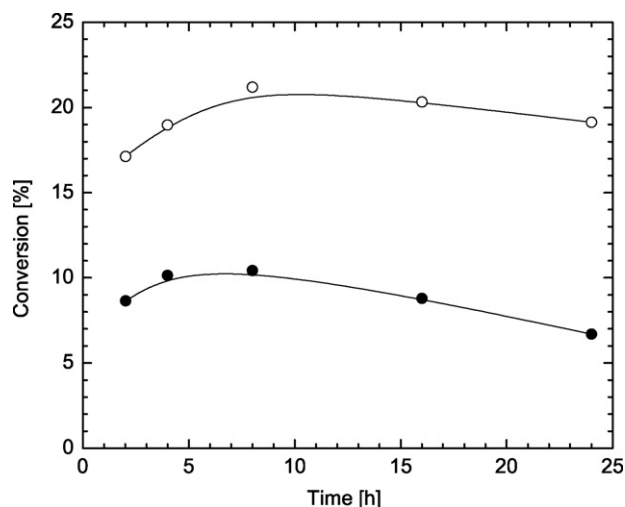


Fig. 2. Comparison of kinetic profiles for the Heck coupling performed with **P1** as the ligand and K₂CO₃ (○) or Cs₂CO₃ (●) as the base (solvent DMF).

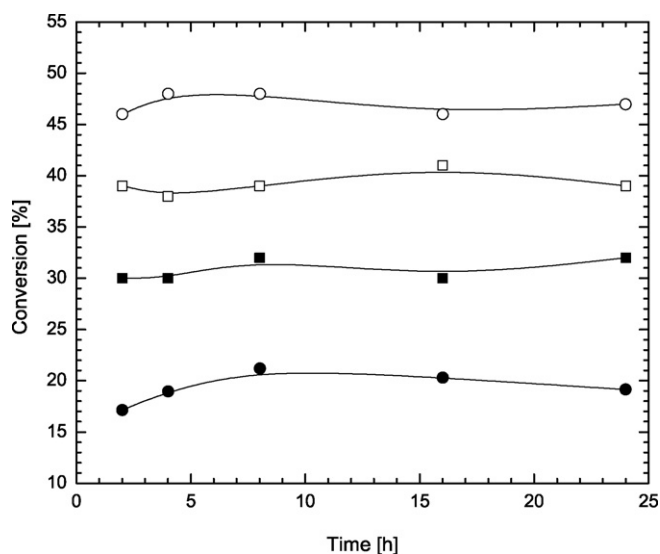


Fig. 3. Kinetic profiles for the Heck coupling between *n*-butyl acrylate and bromobenzene catalyzed with 0.5 mol% palladium catalyst prepared from Pd(OAc)₂ and phosphines **P1** (●), **P2** (■), **P3** (□), and **P4** (○). The lines are shown as a “guide for an eye” and do not represent any fit. For detailed reaction conditions, see Section 4.

The results obtained by examination of **P1–4** as the phosphine components proved more interesting. All reactions performed at a Pd:P molar ratio of 1:1.2 showed similar kinetic profiles (Fig. 3): The reactions were completed relatively fast (within ca. 5–8 h), then approaching a state with practically constant composition of the reaction mixture. However, the conversions reached with the individual ligands were significantly different, increasing with the number of the phosphinoferrocenyl termini (cf. the conversions 21% (**P1**), 32% (**P2**), 39% (**P3**), and 48% (**P4**) after 8 h).

These results indicate that the donors with a higher number of terminal phosphino groups produce catalytic species in either relatively higher amounts or, more likely, with a higher activity. Another plausible explanation is the formation of dendrimer-supported palladium nanoparticles, which have been shown to be highly active in C–C bond forming cross-coupling reactions [1i,j, 14a, 14d, 14e, 16a, 16b, 17]. This assumption is in line with the observed reactivity since a larger dendritic assembly can provide a better stabilization to a metallic particle.

3. Conclusions

In summary, we have demonstrated that simple polyamidoamines (first-generation PAMAM dendrimers) are suitable scaffolds for the preparation of monodisperse polyfunctional molecules bearing phosphinoferrocenyl termini via their amidation reaction with 1'-(diphenylphosphino)ferrocenecarboxylic acid (Hdpf). Catalytic testing of the resulting compounds containing up to four ferrocene units (**P1–4**) has shown that single ligand units preserve their activity. However, even among such relatively small systems, we have observed positive cooperativity of the functional termini as the compounds bearing a higher number of the phosphinoferrocenyl groups gave rise to faster reacting and more robust catalytic systems.

4. Experimental

4.1. General comments

All syntheses were performed under an argon or nitrogen atmosphere and with exclusion of the direct daylight. Hdpf [4], the amidoamines [18] and compound **P2** [9] have been synthesized by the literature procedure. Dichloromethane was dried over calcium hydride and distilled. Dioxane was distilled from sodium under argon atmosphere. Dry DMF and DMA over molecular sieves were purchased from Fluka and used without further purification. Sodium acetate was freshly melted in order to remove traces of water. Other chemicals and solvents were used as received from commercial sources (Fluka, Aldrich; solvents from Penta).

NMR spectra were measured on a Varian UNITY Inova 400 spectrometer at 25 °C. Chemical shifts (δ /ppm) are given relative to internal tetramethylsilane (^1H and ^{13}C) or to an external 85% aqueous H_3PO_4 (^{31}P). In addition to the standard notation of the signal multiplicity, vt and vq are used to distinguish virtual multiplets arising in magnetically non-equivalent AA'BB' and AA'BB'X spin systems of the amide- and phosphorus-substituted cyclopentadienyl rings (Note: fc = ferrocen-1,1'-diyl). IR spectra were recorded on an FT IR Nicolet Magna 760 instrument in the range of 400–4000 cm^{-1} . Mass spectra were obtained on a ZAB-EQ (VG Analytical) spectrometer. Electrospray (ESI) mass spectra were recorded with an Esquire 3000 (Bruker) spectrometer (methanol solutions) or a Q-TOF micro (Waters) spectrometer (in MeOH–water 9:1). Melting points were determined on a Kofler hot stage. The instrumentation used in catalytic tests is described below.

4.2. Preparation of 1'-(*N*-butylcarbamoyl)-1-(diphenylphosphino)ferrocene (**P1**)

N-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide (47 mg, 0.30 mmol) was added to an ice-cooled solution of Hdpf (104 g, 0.25 mmol) and 1-hydroxybenzotriazole (41 mg, 0.30 mmol) in dry dichloromethane (5 mL). Stirring was continued for 30 min at 0 °C. After adding of *n*-butylamine (0.03 mL, 0.30 mmol), the cooling bath was removed, and the mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction mixture was extracted with 1% aqueous citric acid, saturated aqueous NaHCO_3 , and brine. The organic phase was dried over MgSO_4 and evaporated. The residue was purified by column chromatography on silica gel eluting first with dichloromethane and then with dichloromethane/methanol (50:1). The fraction from dichloromethane/methanol was collected and evaporated to give **P1** as an orange solid. Yield: 105 mg (90%).

M.p. 58–60 °C (ethyl acetate/hexane). ^1H NMR (CDCl_3): 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3), 1.38 (m, 2 H, CH_2), 1.53 (m, 2 H, CH_2), 3.31 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ (CH_2), $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ (NH) Hz, 2 H, CH_2), 4.06 (vq, $J = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.19 (vt, $J = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.42 (vt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.58 (vt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 5.95 (m, 1 H, NH), 7.30–7.40 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 13.80 (CH_3), 20.16, 31.97, 39.32 ($3 \times \text{CH}_2$);

69.43, 71.35 ($2 \times \text{CH}$ of fc); 72.78 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz), 74.27 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz) ($2 \times \text{CH}$ of fc); 76.88 (d, $^1J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C_{ipso} of fc), 77.16 (C_{ipso} of fc), 128.26 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz), 128.74, 133.41 (d, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz) ($3 \times \text{CH}$ of PPh_2); 138.31 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C_{ipso} of PPh_2), 169.63 ($\text{C}=\text{O}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): -16.9 . IR (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3334 (m) (ν_{NH}), 1625 (vs) (amide I), 1544 (vs) (amide II), 1298 (s), 1225 (w), 1192 (w), 1159 (m), 1026 (m), 830 (s), 740 (s), 699 (s), 637 (w), 501 (s), 452 (m). EI + MS: m/z 469 (100, M^+), 412 (47, $[\text{M}-\text{Bu}]^+$), 400 (24), 321 (78), 268 (40), 201(82), 171 (31), 121 (14). HR MS (EI+) calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}^{56}\text{FeNOP}$ (M^+): 469.1258, found 469.1252. FAB+ MS (3-nitrobenzyl alcohol matrix): m/z 486 ($[\text{M} + \text{O} + \text{H}]^+$), 469 (M^+), 370, 321, 305, 285.

4.3. Preparation of

N($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{fcPPh}_2$)₃ (**P3**)

Amide **P2** was obtained by the same procedure as described for **P1**, starting with Hdpf (0.830 g, 2.00 mmol), 1-hydroxybenzotriazole (0.270 g, 2.00 mmol), *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide (0.310 g, 2.00 mmol), and $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (0.230 g, 0.65 mmol). Column chromatography was carried out on alumina using first dichloromethane, then dichloromethane/ethanol (50:1) and finally dichloromethane/ethanol (20:1). Evaporation under vacuum of the fraction from dichloromethane/ethanol (20:1) gave pure **P3** as an orange solid foam. Yield: 0.577 g (57%).

^1H NMR (DMSO): δ 2.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6 H, CH_2), 2.62 (bs, 6 H, CH_2), 3.20 (m, 12 H, CH_2), 4.04 (vq, $J = 1.9$ Hz, 6 H, fc), 4.11 (vt, $J = 1.9$ Hz, 6 H, fc), 4.36 (vt, $J = 1.8$ Hz, 6 H, fc), 4.70 (vt, $J = 1.9$ Hz, 6 H, fc), 7.26–7.38 (m, 30 H, PPh_2), 7.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 3 H, NH), 7.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 3 H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO): δ 32.99, 38.45, 38.59, 48.95 ($4 \times \text{CH}_2$); 68.88, 71.14 ($2 \times \text{CH}$ of fc); 72.82 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz), 73.45 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz) ($2 \times \text{CH}$ of fc); 76.57 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C_{ipso} of fc), 77.20 (C_{ipso} of fc), 128.22 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz), 128.56, 132.92 (d, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz) ($3 \times \text{CH}$ of PPh_2); 138.28 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C_{ipso} of PPh_2), 168.44, 171.50 ($2 \times \text{C}=\text{O}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO): δ -18.2 . IR (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3276 (m) (ν_{NH}), 1635 (vs) (amide I), 1539 (vs) (amide II), 1433 (s), 1300 (s), 1261 (vs), 1184 (m), 1160 (m), 1094 (vs), 1026 (vs), 869 (w), 802 (vs), 742 (s), 696 (vs), 636 (w), 619 (w), 588 (w), 570 (w), 496 (s), 452 (m). ESI \pm MS: m/z 1548 ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 1583 ($[\text{M} + \text{Cl}]^-$). HR MS (ESI+) calcd. for $\text{C}_{84}\text{H}_{85}^{56}\text{Fe}_3\text{N}_7\text{O}_6\text{P}_3$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 1548.3822, found 1548.3866.

4.4. Preparation of

($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{fcPPh}_2)_2$)₂ (**P4**)

N-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide (0.310 g, 2.00 mmol) was added with stirring to an ice-cooled solution of Hdpf (0.830 g, 2.00 mmol) and 1-hydroxybenzotriazole (0.270 g, 2.00 mmol) in dry dichloromethane (50 mL). Stirring was continued for 1 h at 0 °C. The resulting solution was added to a solution of $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_2$ (0.250 g, 0.48 mmol) in dry dichloromethane (25 mL). The

mixture was stirred at room temperature overnight and then extracted with a NH_4Cl solution, saturated aqueous KHCO_3 , and brine. The organic phase was dried over MgSO_4 and evaporated. The solid residue was purified by column chromatography on alumina eluting first with dichloromethane and then with dichloromethane/ethanol (50:1). Evaporation of the second (major) fraction afforded **P4** as an orange solid foam. Yield: 0.430 g (43%).

^1H NMR (DMSO): δ 2.21 (m, 8 H, CH_2), 2.41 (m, 2 H, CH_2), 2.64 (m, 8 H, CH_2), 3.20 (m, 16 H, CH_2), 4.04 (vq, $J=1.9$ Hz, 8 H, fc), 4.11 (vt, $J=1.9$ Hz, 8 H, fc), 4.35 (vt, $J=1.8$ Hz, 8 H, fc), 4.69 (vt, $J=1.9$ Hz, 8 H, fc), 7.26–7.37 (m, 40 H, PPh_2), 7.86 (t, $^3J_{\text{HH}}=5.6$ Hz, 4 H, NH), 8.02 (m, 4 H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO): δ 33.13 (bs), 38.46 (bs), 38.54 (bs), 49.50 (bs), 50.22 (bs) ($5 \times \text{CH}_2$); 68.87, 71.15 ($2 \times \text{CH}$ of fc); 72.82 (d, $J_{\text{PC}}=4$ Hz), 73.44 (d, $J_{\text{PC}}=15$ Hz) ($2 \times \text{CH}$ of fc); 76.51 (d, $^1J_{\text{PC}}=9$ Hz, C_{ipso} of fc), 77.13 (C_{ipso} of fc), 128.19 (d, $J_{\text{CP}}=6$ Hz), 128.52, 132.94 (d, $J_{\text{CP}}=20$ Hz) ($3 \times \text{CH}$ of PPh_2); 138.24 (d, $^1J_{\text{PC}}=11$ Hz, C_{ipso} of PPh_2), 168.48, 171.52 (bs) ($2 \times \text{C}=\text{O}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO): δ –18.1. IR (Nujol): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3270 (m) (ν_{NH}), 1634 (vs) (amide I), 1539 (vs) (amide II), 1434 (s), 1300 (m), 1192 (w), 1160 (m), 1093 (w), 1069 (w), 1027 (m), 832 (m), 830 (w), 743 (s), 697 (s), 495 (m), 453 (w). ESI \pm MS: m/z 2102 ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 2136 ($[\text{M} + \text{Cl}]^-$). HR MS calcd. for $\text{C}_{114}\text{H}_{117}^{56}\text{Fe}_4\text{N}_{10}\text{O}_8\text{P}_4$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 2101.5404, found 2101.5388.

4.5. General procedure for the Suzuki cross-coupling reaction

Aryl halide (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.5 mmol), K_2CO_3 (2.0 mmol), the appropriate phosphinoamide ligand (an amount corresponding to 1.2 μmol of phosphorus, added as a stock solution in dioxane and diluted up to 1 mL), and 1,2-bis(2-methoxyethoxy)ethane (0.5 mmol) as internal standard were mixed with dioxane (3 mL) under an argon atmosphere. Then, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.0 μmol as a stock solution in dioxane and diluted to 1 mL; 0.1 mol%) was added and the mixture was transferred to an oil bath preheated to 100 °C. After stirring for 16 h, the mixture was cooled to room temperature and the conversion determined by ^1H NMR spectroscopy.

4.6. Procedures for the Heck reaction

Catalytic tests at 0.1 mol% palladium loading were performed in a three-necked flask (50 mL) equipped with a magnetic stirring bar and rubber septa, immersed in a thermostated oil bath (± 2 °C). The reaction mixture was prepared by mixing *n*-butyl acrylate (385 mg, 3.0 mmol), bromobenzene (314 mg, 2.0 mmol), sodium acetate (0.248 g, 3.0 mmol), 1,2-bis(2-methoxyethoxy)ethane as an internal standard (150 mg, 0.85 mmol), solvent DMA (5 mL), palladium acetate (0.46 mg, 2 μmol , 0.1 mol% with respect to bromobenzene) and the ligand **P1** (0.94 mg, 2 μmol), and transferred to an oil bath preheated to 155 °C.

Catalytic tests with 0.5 mol% Pd loading have been performed similarly and at the same temperature with reaction

mixtures consisting of *n*-butyl acrylate (192 mg, 1.5 mmol), bromobenzene (157 mg, 1.0 mmol), a base (1.5 mmol), 1,2-bis(2-methoxyethoxy)ethane as an internal standard (100 mg, 0.57 mmol), solvent DMF (5 mL), palladium acetate (1.15 mg, 5 μmol , 0.5 mol% with respect to bromobenzene), and the ligand in an amount corresponding to a Pd:P molar ratio of 1.2:1.

The composition of the reaction mixture was monitored by withdrawing aliquots that were first centrifuged at 4000 rpm for 10 min to remove the solid components and subsequently analyzed by a high-resolution gas chromatography (Agilent 6850 chromatograph equipped with a flame ionization detector and DB-5 column, 10 m long, 0.1 mm in diameter and 0.1 μm film). The identity of the reaction product was checked by GC–MS measurements (Agilent 5975).

Acknowledgements

This work was financially supported by Grant Agency of the Czech Republic (project no. 104/05/0192), Deutsche Forschungsgemeinschaft, and Fond der chemischen Industrie. It is also a part of the long-term research projects of Faculty of Science, Charles University in Prague (project nos. LC06070 and MSM0021620857).

References

- [1] (a) A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, Chem. Rev. 99 (1999) 1665;
(b) M. Fisher, F. Vogtle, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 884;
(c) R. van Heerbeek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.N.H. Reek, Chem. Rev. 102 (2002) 3717;
(d) D. Méry, D. Astruc, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 1965;
(e) A. Berger, R.J.M.K. Gebbink, G. van Koten, Top. Organomet. Chem. 20 (2006) 1;
(f) F. Ribaudo, P.W.N.M. van Leeuwen, J.N.H. Reek, Top. Organomet. Chem. 20 (2006) 39;
(g) J.K. Kassube, L.H. Gade, Top. Organomet. Chem. 20 (2006) 61;
(h) C. Hajji, R. Haag, Top. Organomet. Chem. 20 (2006) 149;
(i) R. Andrés, E. de Jesús, J.C. Flores, New J. Chem. 31 (2007) 1161;
(j) Y. Tsuji, T. Fujihara, Inorg. Chem. 46 (2007) 1895.
- [2] B. Helms, J.M.J. Fréchet, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1125.
- [3] (a) P. Štěpnička, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3787 (review). For recent examples, see;
(b) M. Lamač, I. Císařová, P. Štěpnička, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 2274;
(c) J. Kühnert, M. Lamač, T. Rüffer, B. Walfort, P. Štěpnička, H. Lang, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 4303;
(d) M. Lamač, J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, Organometallics 26 (2007) 5042.
- [4] J. Podlaha, P. Štěpnička, I. Císařová, J. Ludvík, Organometallics 15 (1996) 543.
- [5] The PAMAM dendrimers, firstly reported by Tomalia et al. in 1985, have found manifold use and are now commercially available. For leading references, see:
(a) D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, Polym. J. 17 (1985) 117;
(b) M.S. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J.H. Johnson Jr., W.A. Goddard III, D.A. Tomalia, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 820;
(c) R. Esfand, D.A. Tomalia, Drug Deliv. Technol. 6 (2001) 427;
(d) P.J. Gittins, L.J. Twyman, Supramol. Chem. 15 (2003) 5;
(e) U. Boas, P.M.H. Heegaard, Chem. Soc. Rev. 33 (2004) 43;
(f) S. Svenson, D.A. Tomalia, Adv. Drug Deliver. Rev. 57 (2005) 2106;
(g) I. Gtsov, C. Lin, Curr. Org. Chem. 9 (2005) 1023;
(h) J.K. Vohs, B.D. Fahlman, New J. Chem. 31 (2007) 1041;

- (i) H.L. Crampton, E.E. Simanek, *Polym. Int.* 56 (2007) 489;
(j) M. Guillot-Nieckowski, S. Eisler, F. Diederich, *New J. Chem.* 31 (2007) 1111.
- [6] For the use of phosphine-terminated PAMAM dendrimers in catalysis, see:
(a) S.C. Bourque, F. Maltais, W.-J. Xiao, O. Tardif, H. Alper, P. Arya, L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3035;
(b) H. Alper, P. Arya, S.C. Bourque, G.R. Jefferson, L.E. Manzer, *Can. J. Chem.* 78 (2000) 920;
(c) A. Gong, Q. Fan, Y. Chen, H. Liu, C. Chen, F. Xi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159 (2000) 225;
(d) S. Antebi, P. Arya, L.E. Manzer, H. Alper, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 6623;
(e) Y. Ribourdouille, G.D. Engel, M. Richart-Plouet, L.H. Gade, *Chem. Commun.* (2003) 1228;
(f) J.P.K. Reynhardt, H. Alter, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 8353;
(g) P.P. Zweni, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 849;
(h) J.P.K. Reynhardt, Y. Yang, A. Sayari, H. Alper, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4095;
(i) R. Touzani, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 197;
(j) J.P.K. Reynhardt, Y. Yang, A. Sayari, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.* 347 (2005) 1379.
- [7] P. Štěpnička, M. Lamač, I. Císařová, *Polyhedron* 23 (2004) 921.
- [8] J. Kühnert, M. Dušek, J. Demel, H. Lang, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* (2007) 2802.
- [9] P. Štěpnička, J. Schulz, I. Císařová, K. Fejfarová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 72 (2007) 453.
- [10] (a) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10274;
(b) R. Schneider, C. Köllner, I. Weber, A. Togni, *Chem. Commun.* (1999) 2415;
(c) C. Köllner, A. Togni, *Can. J. Chem.* 79 (2001) 1762.
- [11] Selected examples:
(a) J. Ruiz, M.J. Ruiz Medel, M.-C. Daniel, J.-C. Blais, D. Astruc, *Chem. Commun.* (2003) 464;
(b) M.-C. Daniel, J. Ruiz, J.-C. Blais, N. Daro, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 4371;
(c) C.M. Cardona, T.D. McCarley, A.E. Kaifer, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 1857 (ferrocenyl group near to or in the core);
(d) D.L. Stone, D.K. Smith, P.T. McGrail, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 856;
(e) C.A. Nijhuis, K.A. Dolatowska, B.J. Ravoo, J. Huskens, D.N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 69 (biferrocenyl end-groups).
- [12] H.-B. Kraatz, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 15 (2005) 83.
- [13] (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457;
(b) N. Miyaura, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds with Organic Halides*, in: A. de Meijere, F. Diederich (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, vol. 1, ch. 2, pp. 41–123.
- [14] For recent examples of the use of dendritic or dendrimer-supported catalysts in Suzuki cross-coupling and related references, see:
(a) Y. Li, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8938;
(b) R. Narayanan, A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5872;
(c) J. Lemo, K. Heuzé, D. Astruc, *Org. Lett.* 7 (2005) 2253;
(d) J. Lemo, K. Heuzé, D. Astruc, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 4909;
(e) L. Wu, B.-L. Li, Y.-Y. Huang, H.-F. Zhou, Y.-M. He, Q.-H. Fan, *Org. Lett.* 8 (2006) 3605;
(f) H. Hattori, K. Fujita, T. Muraki, A. Sakaba, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 6817.
- [15] (a) R.F. Heck, in: B.M. Trost, I. Fleming (Eds.), *In Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 4, Pergamon Press, New York, 1991, pp. 833–863;
(b) A. Bräse, A. de Meijere, in: A. de Meijere, F. Diederich (Eds.), *Cross-Coupling of Organyl Halides with Alkenes: the Heck Reaction in Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, vol.1, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 217–315, Ch. 5;
(c) I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* 100 (2000) 3009.
- [16] For selected examples of the use of dendrimer-based catalysts in Heck reaction, see:
(a) L.K. Yeung, C.T. Lee Jr., K.P. Johnston, R.M. Crooks, *Chem. Commun.* (2001) 2290;
(b) M. Pittelkow, K. Moth-Poulsen, U. Boas, J.B. Christensen, *Langmuir* 19 (2003) 7682;
(c) M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1604;
(d) G.S. Smith, S.F. Mapolie, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213 (2004) 187;
(e) T.R. Krishna, N. Jayaraman, *Tetrahedron* 60 (2004) 10325.
- [17] S.-K. Oh, Y. Nium, R.M. Crooks, *Langmuir* 21 (2005) 10209.
- [18] D. A. Tomalia, J. R. Dewald, U.S. Patent No. 4,507,466.